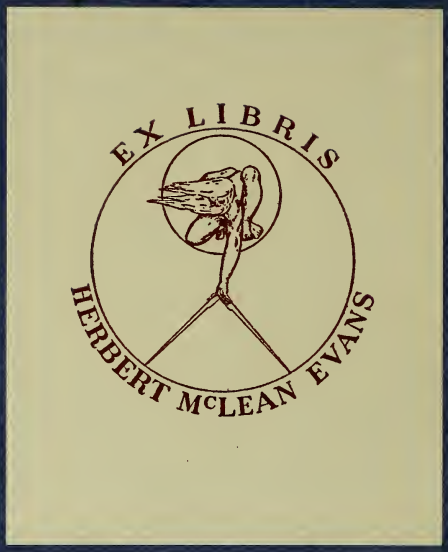
547
G31r


EX LIBRIS
HERBERT McLEAN EVANS

547
G31r

Extrait de la Revue scientifique et industrielle
DU DOCTEUR QUESNEVILLE.

RECHERCHES
SUR
LA CLASSIFICATION CHIMIQUE
DES SUBSTANCES ORGANIQUES;

Par M. Ch. Gerhardt,
Professeur à la Faculté des sciences de Montpellier.

Partie théorique.

I.

Dans les êtres organisés vivants, deux ordres de phénomènes s'accomplissent simultanément : les uns, auxquels on assigne la force vitale pour cause première, ne sont qu'imparfaitement connus quant aux lois qui les régissent ; les autres, purement chimiques, se dévoilent de jour en jour, et nos connaissances à leur égard seront bientôt assez précises pour permettre d'en fixer les règles, d'en prévoir même toutes les phases.

Quoique si différentes dans leurs tendances, les deux causes premières des phénomènes organiques ont cela de commun qu'elles sollicitent toutes deux la matière et lui font subir certaines modifications sous le rapport de la forme, de la composition et des propriétés.

Dans l'être vivant, ces deux forces se font équilibre ; elles ne peuvent donc pas agir dans le même sens, elles constituent évidemment deux forces contraires. Si cet état d'équilibre était durable, si l'agent vital n'était jamais vaincu par les forces chimiques, on ne sait trop quelle serait la destinée des êtres organisés ; mais sans doute alors la mort serait impossible, puisque la mort est précisément la cessation de toute résistance de la part de l'organisme contre les influences chimiques.

Toutefois, cet équilibre ne se rompt pas toujours brusquement. La perturbation en est souvent plus ou moins favorisée par certaines

causes accidentelles qui provoquent dans l'organisme un état anormal, une maladie, et font triompher localement les affinités chimiques.

Mais, outre ces causes fortuites de désorganisation, il en existe d'autres qui sont permanentes et, par cela même, nécessaires à la manifestation de la vie. L'équilibre n'est donc jamais parfait dans l'organisme : sans cesse se rompant et se rétablissant alternativement, il éprouve pour ainsi dire des oscillations continues, et ce sont elles qui caractérisent la vie. La manifestation de cet état exige donc une certaine différence dans l'intensité des deux forces contraires par lesquelles la matière est sollicitée ; autrement, si elles étaient parfaitement égales, il en résulterait pour la matière un repos absolu, tandis que la vie constitue précisément un état de mouvement.

Une des causes chimiques à laquelle il faut attribuer la plus large part dans les perturbations éprouvées par l'économie vivante, c'est sans contredit l'atmosphère d'oxigène dans laquelle les plantes et les animaux se trouvent placés. Cet oxigène, en effet, tend sans cesse à satisfaire son affinité pour l'hydrogène et pour le carbone des parties organisées. De là l'origine de certaines excrétions végétales et animales, produites par la combustion des parties qui forment le résidu de celles que l'économie façonne pour la création des organes nécessaires à ses fonctions ; de là l'acide carbonique et l'eau exhalés par la respiration ; l'urée, l'acide urique sécrétés par les reins ; l'acide carbonique et l'eau dégagés pendant la germination des graines, pendant la maturation des fruits ; l'acide carbonique et l'eau que les fleurs répandent par la combustion lente des huiles essentielles logées dans leurs tissus, et qui deviennent ainsi la source de leurs parfums.

La force vitale et l'affinité chimique font donc l'une et l'autre éprouver des modifications à la matière ; mais elles s'effectuent en sens contraire, et tandis que la première s'empare des produits de l'affinité chimique, eau, acide carbonique, ammoniaque, pour créer la fibre ligneuse pour les plantes, le sang et la matière cérébrale pour les animaux, l'affinité chimique elle-même détruit ces créations ; car, dès que la vie s'est éteinte en elles, vous les voyez toutes se résoudre dans les mêmes principes qui leur avaient donné naissance. Tout ce qui vit, en effet, toutes les plantes, tous les animaux retournent par la mort à ces formes chimiques.

Cette vérité est aujourd'hui si bien établie par les recherches de la chimie moderne, qu'il est inutile de nous y arrêter : aussi avons-nous simplement voulu rappeler d'abord les faits expérimentaux, exempts de toute espèce d'hypothèse, sur lesquels reposent les idées qui nous ont servi de guide dans ce travail.

S'il est vrai que la chimie organique, par ses progrès presque merveilleux, a déjà éclairci une foule de phénomènes, qu'elle a déjà prêté ses lumières à la physiologie, à la médecine, il faut aussi avouer d'un autre côté qu'elle ne s'est pas encore suffisamment rendu compte à elle-même de la marche à laquelle elle doit ses succès; qu'elle n'a pas encore analysé dans leur ensemble les procédés à l'aide desquels elle est parvenue à imiter artificiellement ces nombreux produits de la végétation et de l'économie animale. Et cependant c'est toujours la même marche qu'il lui faudra suivre désormais, marche expérimentale d'abord, comme celle de toutes les vraies sciences, puis calquée sur les procédés mis en usage par la nature elle-même. Mais ajoutons aussi que ces procédés ont obtenu d'un certain nombre de chimistes une appréciation exagérée qui les conduisit à ne voir dans les actes de la vie que des phénomènes physiques ou chimiques.

Lorsque MM. Liebig et Woehler découvrirent la formation artificielle de l'urée par l'acide urique, le monde scientifique s'en émut; la surprise fut plus grande encore quand les mêmes chimistes produisirent avec l'acide urique le principe contenu dans la liqueur allantoïque de la vache; quand M. Piria obtint, avec le principe cristallisé de l'écorce des saules, l'huile essentielle des fleurs d'ulmaire; quand MM. Dumas et Stas préparèrent l'acide de la racine de valériane avec l'huile qui se forme dans la fermentation du moût de raisin et de pomme de terre.

En présence de ces belles découvertes et de tant d'autres dont la chimie organique s'est enrichie depuis ces dernières années, celui qui ne considérerait que le fait de la reproduction artificielle, sans avoir connaissance des procédés, serait presque tenté d'attribuer au chimiste un pouvoir surnaturel, un pouvoir magique. A le voir ainsi enfanter, dans ses cornues et ses creusets, les créations de la nature vivante, pourquoi, en effet, ne lui accorderait-on pas la puissance de transmuter les métaux et de faire de l'or, ce qui semble cependant moins difficile?

Un observateur superficiel pourrait seul se bercer de ce fol espoir.

Toutes ces imitations de substanes organiques portent un caractère commun; en l'appréciant à sa juste valeur, on comprendra quelles sont les voies seules à employer désormais par la chimie organique pour faire de véritables progrès; on sera à même de deviner les résultats que nos procédés chimiques nous permettent d'espérer.

L'urée et l'allantoïne sont des produits de combustion; nous voyons l'acide urique se transformer en ces corps sous l'influence des agents oxigénants; comme eux, l'huile d'ulmaire et l'acide valé-

rianique s'obtiennent avec des agents comburants (1). *Tous ces produits artificiels sont donc moins complexes que les substances d'où ils résultent ;* et cela est vrai, non seulement pour les substances que nous venons de citer, mais encore pour tous les produits artificiels de nos laboratoires.

En effet, a-t-on jamais régénéré, avec l'urée, l'acide urique ; avec l'huile d'ulmaire, la salicine ; avec l'alcool, le sucre ; avec l'esprit de bois ou avec l'acide pyroligneux, le ligneux, le bois lui-même ?

A cet égard, la chimie a été tout-à-fait impuissante, et, si mes prévisions sont justes, elle le sera toujours. Notre rôle se borne à simplifier, à brûler les molécules complexes que nous offre le règne organique, et la science doit vraiment se féliciter de posséder déjà de nombreux procédés pour rendre ces combustions graduelles et presque insensibles; pour n'enlever que successivement aux matières organiques leur carbone, leur hydrogène, leur azote.

Ces produits de notre destruction, la force vitale les vivifie de nouveau; elle recompose avec eux les substances brûlées dans nos laboratoires. Ne la voyons-nous pas refaire de l'acide hippurique (2) avec l'acide benzoïque que nos agents d'oxidation produisent avec ce même acide hippurique ? Nous pouvons bien simplifier ce dernier en brûlant une partie de ses éléments ; mais l'opération inverse ne nous a jamais réussi à l'aide des forces chimiques seules ; elle n'est devenue possible qu'avec le concours de l'agent vital.

Ces faits parlent assez haut pour éclairer le chimiste sur la marche qu'il doit suivre dans ses recherches, et surtout dans ses essais de reproduction. Nous le répétons, les forces chimiques sont contraires aux forces vitales ; *le chimiste fait donc tout l'opposé de la nature vivante, il brûle, il détruit, il opère par analyse. La force vitale seule opère par synthèse ; elle reconstruit l'édifice abattu par les forces chimiques.*

Ainsi, à proprement parler, le chimiste ne prépare artificiellement que les produits chimiques de l'économie vivante. Certes, il n'obtiendra jamais la matière cérébrale ou les principes du sang avec des substances moins complexes que ceux-ci ; mais il pourra, avec le cerveau, l'albumine, la fibrine, reproduire les sécrétions animales

(1) V. dans la *partie expérimentale* de ce travail la formation de l'huile d'ulmaire par la salicine et l'hydrate de potasse ; celle de l'acide valérianique par l'essence de valériane et le même agent.

(2) Expériences du docteur Ure et de M. Keller sur l'ingestion de l'acide benzoïque.

comme l'urée, l'acide urique, etc.; bien plus, en décomposant ces matières si complexes, il parviendra à produire tous les corps de la chimie organique.

Voici donc une règle générale à établir : voulez-vous produire artificiellement une matière organique, choisissez une matière plus complexe, et essayez sur elle les divers agents oxigénants, l'hydrate de potasse, l'acide nitrique, le chlore aqueux, l'acide chromique.

En considérant sous ce point de vue l'ensemble des matières organiques, on remarque qu'elles offrent des gradations successives et presque insensibles, de manière à former une immense *échelle* dont les deux extrémités sont occupées, d'une part, au sommet, par la matière cérébrale et les autres substances les plus complexes, et, d'autre part, au pied, par l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniaque, précédés eux-mêmes de l'esprit de bois, de l'acide formique et des corps qui en dérivent. Une infinité d'échelons occupent l'intervalle compris entre les deux extrémités : le chimiste, en opérant sur les substances placées aux échelons supérieurs, *descend l'échelle* en simplifiant peu à peu ces substances, en leur faisant subir des combustions successives ; la force vitale au contraire *remonte l'échelle*, et, avec les produits morts, avec les produits de la destruction du chimiste, reconstruit des êtres organisés.

Il est donc bien vrai que deux ordres de phénomènes s'accomplissent sans cesse dans les êtres vivants : les forces chimiques tuent les plantes et les animaux ; ils meurent, se détruisent, pourrissent ; une nouvelle génération, toute la végétation, s'empare de leurs débris, et la force vitale, luttant contre les forces chimiques, s'opposant à leur envahissement universel, façonne de nouveau les produits de la mort, pour y placer d'abord la vie seulement, puis la vie, l'intelligence et la pensée.

Ces considérations nous conduisent à une appréciation exacte des principes sur lesquels doit être fondée la classification chimique des substances organiques.

Tout le monde sait que, sous ce rapport, la science est encore extrêmement arriérée.

En chimie, une bonne classification ne peut être basée ni sur les caractères chimiques des corps, ni sur les propriétés physiques.

Les caractères chimiques présentent trop de nuances et ne sont pas toujours assez tranchés pour différencier les composés. En effet, qu'y a-t-il de précis dans nos dénominations d'*acide*, de *base*, de *corps neutre ?* Souvent on éprouve bien de l'embarras en cherchant à définir le rôle chimique d'une substance, et ordinairement on

s'aide alors en disant que c'est une *résine*, un *corps gras*, une *huile essentielle;* mais on conçoit tout ce que ces termes présentent de vague.

Quant à la composition chimique des corps, ce serait certainement une base de classification fort bonne, si, par malheur, toutes les substances organiques ne renfermaient pas les mêmes éléments.

Il ne reste donc plus qu'à baser la classification des substances organiques sur leurs *produits de décomposition.*

A part quelques cas particuliers où les réactions introduisent dans les matières organiques des éléments étrangers comme le chlore, le brome, les métaux, et où les produits peuvent de nouveau être ramenés à leurs *types primitifs* (1), on peut dire que les procédés du chimiste sont des combustions successives. L'analyse est la combustion complète. Les métamorphoses nombreuses que nous faisons parcourir aux substances avant de les brûler complétement ne résultent elles-mêmes que de combustions presque insensibles, où nous dépouillons peu à peu ces matières de leur carbone à l'état d'acide carbonique, de leur hydrogène à l'état d'eau, de leur azote à l'état d'azote gazeux ou plutôt d'ammoniaque.

Nous venons de voir que les corps organiques forment entre eux une immense échelle : le chimiste, en la descendant, en décomposant les substances, en les transformant en d'autres, leur enlève conséquemment les éléments de l'acide carbonique, de l'eau et de l'ammoniaque. Il s'agit dès lors de fixer d'après quelle loi s'effectue ce dédoublement, puis d'établir quelques conventions pour marquer dans l'échelle les points auxquels on ramène toutes ces décompositions. Ces points de ralliement disparaîtront un jour tout-à-fait, quand on saura non seulement la loi générale des dédoublements, mais encore les lois spéciales qui régissent l'équilibre des divers éléments entre eux, suivant leur quantité et leur groupement moléculaires.

Ainsi, dans une classification qui coordonne non seulement les faits déjà connus, mais qui nécessairement prévoit aussi tous les cas possibles, et s'applique à tout ce que la science peut encore produire, on range les corps sans distinction du rôle chimique qu'ils jouent, c'est-à-dire suivant leur *parenté chimique*, suivant qu'ils résultent les uns des autres par décomposition. En les groupant de cette manière, on parvient à établir des séries qui se lient entre elles par différents points de ralliement. Un seul et même corps, lorsqu'il

(1) Séparation des acides de leurs sels. Régénération de l'acide acétique par l'acide chloracétique (Melsens), etc.

est bien complexe, pourra, par ses produits de décomposition, rentrer dans plusieurs séries à la fois. Mais les séries s'embranchent entre elles, et l'on peut dire que celles qui sont connues aujourd'hui forment autant de jalons plantés dans un vaste terrain, qui se multiplient de jour en jour par les progrès de la science. Quand ce terrain aura été complétement exploré, les jalons viendront se confondre, et alors, partant d'un point quelconque d'entre eux, on saura prédire où l'on aboutira dans des circonstances déterminées. Une substance organique étant donnée, on parviendra, en y appliquant les lois de décomposition, à prévoir le parti qu'on en pourra tirer pour la production artificielle d'autres substances.

Quand la science aura atteint son plus haut degré de perfection, les corps de la chimie organique formeront entre eux un réseau immense composé d'une seule série, qui commencera par la matière cérébrale, et finira par l'eau, l'acide carbonique et l'ammoniaque.

Voilà les principes sur lesquels une bonne classification doit se fonder, et tels que je les ai professés dans mes leçons de la Faculté. J'espère être bientôt en mesure de publier les détails relatifs à l'ordre d'après lequel j'ai construit les séries dans l'échelle organique.

Voici en attendant quelques propositions que les chimistes auront à examiner.

II.

Lorsqu'une substance organique se décompose, elle se transforme, dans le cas le plus simple, en deux autres corps moins complexes qu'elle-même; on dit alors qu'*elle se dédouble*. Cette expression s'emploie pour désigner, d'une manière générale, toute décomposition où une substance organique se simplifie, sans égard au nombre des produits.

L'examen raisonné des séries organiques les mieux étudiées conduit à la loi suivante :

Première proposition. — *Toute substance organique, en se dédoublant sous l'influence d'un agent chimique, dégage les éléments de* $C^4 O^4$, *de* $H^4 O^2$, *de* $Az^2 H^6$ *ou un multiple de ces quantités ; ces éléments se séparent ou de la substance seule, ou collectivement de la substance et de l'agent qui la décompose* (1).

$C^4 O^4$, $H^4 O^2$, $Az^2 H^6$ représentent des volumes égaux d'acide carbonique, de vapeur aqueuse et d'ammoniaque.

(1) Pour simplifier la question, je ne m'occuperai pas de l'action du

Tous les chimistes admettent que $Az^2 H^6 = 4$ vol. exprime 1 éq. d'ammoniaque; mais d'un autre côté, pour eux, $C^4 O^4 =$ 4 vol. représente 2 éq. d'acide carbonique, et $H^4 O^2 = 4$ vol., aussi 2 éq. d'eau.

Si cela est exact, la loi que nous venons d'énoncer est un cas spécial de la théorie des équivalents, applicable seulement aux substances organiques; quant à nous, nous ne pensons pas qu'il existe pour celles-ci de pareilles exceptions, et tout nous porte au contraire à admettre que $C^4 O^4$ est le véritable équivalent de l'acide carbonique, comme $H^4 O^2$ est celui de l'eau. Ceux qui partageront notre opinion ne considéreront la loi précédente que comme une conséquence forcée de la théorie des équivalents; autrement, puisqu'ils ne pourraient nier les faits de l'expérience, ils y verraient une exception bizarre dont l'adoption répugne entièrement à la raison.

L'équivalent de l'acide carbonique est $C^4 O^4$. — Voici les faits sur lesquels nous nous fondons :

Formation du benzène par l'acide benzoïque (Mitscherlich, Péligot) :

$$C^{28} H^{12} O^4 = C^4 O^4 + C^{24} H^{12}.$$

Du benzène par l'acide naphtalique (Marignac) :

$$C^{32} H^{12} O^8 = 2\, C^4 O^4 + C^{24} H^{12}.$$

Du cumène par l'acide cuminique (Cahours et G.) :

$$C^{40} H^{24} O^4 = C^4 O^4 + C^{36} H^{24}.$$

Du cinnamène par l'acide cinnamique (Cahours et G.) :

$$C^{36} H^{16} O^4 = C^4 O^4 + C^{32} H^{16}.$$

De l'anisol par l'acide anisique (Cahours) :

$$C^{32} H^{14} O^6 = C^4 O^4 + C^{28} H^{14} O^2.$$

Du phénol par l'acide salicylique (G. Voir plus bas, *partie expérimentale*) :

$$C^{28} H^{12} O^6 = C^4 O^4 + C^{24} H^{12} O^2.$$

chlore, du brome, etc.; $H^2 Cl^2$, $H^2 Br^2$ représentent les quantités équivalentes de celles dont nous nous occupons.

Du gaz des marais par l'acide acétique :

$$C^8 H^8 O^4 = C^4 O^4 + C^4 H^8 \text{ (Dumas et Stas, Persoz).}$$

De l'acide pyrotartrique par l'acide tartrique :

$$C^{16} H^{12} O^{12} = C^4 O^4 + H^4 O^2 + C^{12} H^8 O^6.$$

De l'allantoïne par l'acide urique (Woehler et Liebig) :

$$C^{20} H^8 Az^8 O^6 + O^2 + H^4 O^2 = C^4 O^4 + C^{16} H^{12} Az^8 O^6.$$

De l'acide coménique par l'acide méconique :

$$C^{28} H^8 O^{14} = C^4 O^4 + C^{24} H^8 O^{10}.$$

De l'acide pyroméconique par l'acide méconique :

$$C^{28} H^8 O^{14} + 2 C^4 O^4 + C^{20} H^8 O^6.$$

De l'acide itaconique par l'acide citrique :

$$C^{24} H^{16} O^{14} = C^4 O^4 + H^4 O^2 + C^{20} H^{12} O^8.$$

De l'acide pyroméconique (pyromucique) par l'acide mucique :

$$C^{24} H^{20} O^{16} = C^4 O^4 + 3 H^4 O^2 + C^{20} H^8 O^6.$$

De l'aniline par l'acide anthranilique (Fritsche) :

$$C^{28} H^{14} Az^2 O^4 = C^4 O^4 + C^{24} H^{14} Az^2.$$

De l'acide valérianique par le valérol :

$$C^{24} H^{20} O^2 + 3 H^4 O^2 = C^4 O^4 + H^{12} + C^{20} H^{20} O^4 \text{ (G. Voir}$$
plus bas, *partie expérimentale*).

De l'alcool par le sucre de raisin :

$$C^{48} H^{48} O^{24} = 4 C^4 O^4 + 4 C^8 H^{12} O^2.$$

De l'orcine par la lécanorine (Schuncke) :

$$C^{36} H^{16} O^8 = C^4 O^4 + C^{32} H^{16} O^4.$$

De l'acide salicylique par la coumarine (Delalande) :

$$C^{36} H^{12} O^4 + 5 H^4 O^2 = 2 C^4 O^4 + 5 H^4 + C^{28} H^{12} O^6.$$

De l'acide anthranilique par l'acide isatique :

$$C^{32} H^{14} Az^2 O^6 + H^4 O^2 = C^4 O^4 + H^4 + C^{28} H^{14} Az^2 O^4.$$

Jamais on ne voit, dans la décomposition d'une substance organique, se séparer $C^2 O^2$, $C^6 O^6$, $C^{10} O^{10}$; je déclare ce fait général; il n'y a, à ma connaissance, aucune exception bien constatée à cet égard. La formation de la benzone, de l'acétone et de plusieurs autres substances semble faire exception à cette règle. Mais cette exception n'est qu'apparente; nous verrons tout-à-l'heure comment elle s'explique.

Il est cependant un corps dont la composition, telle que les chimistes la représentent aujourd'hui, est contraire au principe que nous venons d'énoncer : c'est l'éther carbonique $= C^2 O^2, C^8 H^{10} O$. Si la densité de la vapeur de ce corps n'eût pas été prise, nous ne saurions vraiment nous rendre compte de cette anomalie; mais rappelons-nous que cette formule correspond à 2 volumes de vapeur, tandis que celle de tous les éthers composés, l'éther oxalique excepté (1), exprime 4 volumes de vapeur.

Or, tous les faits que la science possède s'accordent à faire admettre que l'*acide carbonique* et l'*acide oxalique* (2) sont des acides bibasiques, de sorte que l'équivalent

De l'acide carbonique gazeux est	$C^4 O^4$
Et de l'acide oxalique sec,	$C^8 H^4 O^8$.

Conséquemment il faut doubler la formule de l'éther carbonique, ainsi que celle de l'éther oxalique, de manière qu'elle corresponde à 4 volumes de vapeur comme celle de tous les éthers composés.

Il est du reste un autre fait qui prouve bien que l'acide oxalique n'a pas une formule aussi simple qu'on l'admet généralement. On sait que les acides renfermant 4 atomes d'oxigène dans leur équivalent (acide formique, acétique, benzoïque, cuminique, cinnamique, etc.) sont tous volatils sans décomposition; à mesure que l'oxigène y augmente, leur volatilité décroît si bien que les acides à 10, à 12 at. d'oxigène et au-dessus sont fixes, et se dédoublent par la distillation sèche, en acide carbonique (quelquefois aussi en eau) et en un acide pyrogéné. Si l'équivalent de l'acide oxalique était $C^4 H^2 O^4 = C^4 O^3, H^2 O$, on ne concevrait pas pourquoi il n'est

(1) Ainsi que l'éther sulfurique du méthylène.

(2) J'y comprends aussi l'acide sulfurique.

pas entièrement volatil sans décomposition, tandis que d'autres acides, ayant le même nombre d'oxigène, mais bien plus de charbon et d'hydrogène, résistent parfaitement à l'action de la chaleur.

A mon sens, l'acide oxalique est plus complexe que l'acide formique, et rien ne le prouve mieux que la décomposition éprouvée par ces deux acides sous l'influence de l'acide sulfurique concentré :

$$C^8\ H^4\ O^8 \text{ donne alors } C^4\ O^4 + C^4\ O^2 + H^4\ O^2$$
$$\text{et } C^4\ H^4\ O^4 \text{ donne } C^4\ O^2 + H^4\ O^2,$$

c'est-à-dire l'acide oxalique se dédouble en 4 vol. d'acide carbonique, 4 vol. d'oxide de carbone et 4 vol. d'eau ; l'acide formique fournit absolument les mêmes produits *moins l'acide carbonique ;* ajoutons à cela que l'acide oxalique se décompose lui-même en acide formique par la chaleur ; c'est même le meilleur moyen de préparer ce dernier ; on sait que l'emploi du sucre ou de la fécule nécessite de grands appareils et ne donne jamais un produit bien pur. J'emploie de l'acide oxalique que je mélange intimement avec du sable très fin, et je soumets le tout à la distillation dans une cornue de verre ; l'opération n'a presque pas besoin d'être surveillée, et le produit est fort concentré ; on n'a qu'à le distiller une seule fois pour le dépouiller d'un peu d'acide oxalique qui n'aurait pas été décomposé. Les gaz qui se dégagent pendant l'opération consistent en acide carbonique et en oxide carbone ; mais leurs proportions ne sont pas constantes, et il paraît que ce dernier provient de la décomposition de l'acide formique lui-même.

Non seulement l'équivalent de l'acide carbonique est $C^4\ O^4$, et conséquemment celui de l'oxide de carbone $C^4\ O^2$, mais, par la même raison, celui du carbone sera $C^4 = 150{,}0$ étant égal à 100. Nous verrons même tout-à-l'heure que, d'après la notation généralement reçue, l'équivalent de l'oxigène est $O^2 = 200$, l'équivalent de l'hydrogène étant 12,5, de sorte que les formules $C^4\ O^4$ et $C^4\ O^2$ se traduisent ainsi en équivalents :

		Poids de H = 12,5.
Oxide de carbone,	CO	350
Acide carbonique,	CO^2	550

Je ferai remarquer que M. Regnault (1) est arrivé à des conclu-

(1) Recherches sur la chaleur spécifique des corps simples et composés. *Ann. de chim. et de phys.*, LXXIII, 71.

sions semblables pour le carbone, en se basant sur d'autres considérations. Il n'y a pas un seul corps, bien analysé, dont la composition ne s'accorde avec les faits que nous venons d'énoncer.

L'équivalent de l'eau est $H^4 O^2$. — Au premier abord, cette assertion paraîtra à tout le monde dénuée de fondement. Mais qu'on analyse les réactions, sans y rattacher aucune idée théorique, qu'on compare entre eux la composition des corps entrant en réaction et de ceux qui en résultent, et l'on se convaincra que toutes les fois que l'eau s'ajoute ou se sépare dans une réaction, c'est toujours par $H^4 O^2$.

Voici les faits qui parlent en faveur de notre opinion.

Le sulfate de carbyle (cristaux de Magnus) se transforme en acide éthionique en fixant $H^4 O^2$:

$$C^8 H^8, 4 SO^3 + H^4 O^2 = C^8 H^{12} O^2, 4 SO^3.$$

L'acide éthionique bouilli avec de l'eau s'empare de $H^4 O^2$, qui forme de l'acide sulfurique avec la moitié des éléments de ce corps renfermés dans l'acide éthionique (Magnus):

$$C^8 H^{12} O^2, 4 SO^3 + H^4 O^2 = C^8 H^{12} O^2, 2 SO^3 + H^4 O^2, 2 SO^3.$$

L'oxalate d'ammoniaque acide se transforme en acide oxamique en éliminant $H^4 O^2$ (Balard) :

$$C^8 H^4 O^8, Az^2 H^6 = C^8 H^4 O^6. Az^2 H^2 + H^4 O^2.$$

L'oxalate d'ammoniaque neutre se transforme en oxamide en éliminant $2 H^4 O^2$ (Dumas) :

$$C^8 H^4 O^8, 2 Az^2 H^6 = C^8 H^4 O^4. 2 Az^2 H^2 + 2 H^4 O^2.$$

L'acide parabanique se transforme en acide oxalurique en fixant $H^4 O^2$ (Woehler et Liebig) :

$$C^{12} Az^4 H^4 O^6 + H^4 O^2 = C^{12} Az^4 H^8 O^8.$$

L'acide lactique sirupeux devient acide lactique concret en éliminant $H^4 O^2$:

$$C^{12} H^{12} O^6 = C^{12} H^8 O^4 + H^4 O^2.$$

La glycérine se convertit en acide acétique et acide formique avec le concours de $H^4 O^2$ (Dumas et Stas) :

$$C^{12} H^{16} O^6 + H^4 O^2 = C^4 H^4 O^4 + C^8 H^8 O^4 + H^4.$$

L'acide tartrique devient acide tartrique soi-disant anhydre en éliminant $H^4 O^2$:

$$C^{16} H^{12} O^{12} = C^{16} H^8 O^{10} + H^4 O^2.$$

L'acide malique devient acide maléique (fumarique) en éliminant $H^4 O^2$:

$$C^{16} H^{12} O^{10} = C^{16} H^8 O^8 + H^4 O^2.$$

L'acide succinique devient acide succinique soi-disant anhydre en éliminant $H^4 O^2$:

$$C^{16} H^{12} O^8 = C^{16} H^8 O^6 + H^4 O^2.$$

L'acide succinique anhydre chauffé dans l'ammoniaque gazeuse perd O^2, qui se combine avec H^4 de l'ammoniaque, pour se séparer à l'état de $H^4 O^2$:

$$C^{16} H^8 O^6 + Az^2 H^6 = C^{16} H^8 O^4. Az^2 H^2 + H^4 O^2.$$

L'acide citrique se transforme en acide aconitique en éliminant $H^4 O^2$:

$$C^{24} H^{16} O^{14} = C^{24} H^{12} O^{12} + H^4 O^2.$$

L'acide itaconique devient acide citraconique en éliminant $H^4 O^2$:

$$C^{20} H^{12} O^8 = C^{20} H^8 O^6 + H^4 O^2.$$

L'acide mucique se convertit en acide pyromucique (pyroméconique) en perdant les éléments de $C^4 O^4$ et de $3 H^4 O^2$:

$$C^{24} H^{20} O^{16} = C^{20} H^8 O^6 + C^4 O^4 + 3 H^4 O^2.$$

L'isatine devient acide isatique en fixant $H^4 O^2$:

$$C^{32} H^{10} Az^2 O^4 + H^4 O^2 = C^{32} H^{14} Az^2 O^6.$$

L'acide quinique se convertit en quinoïle en éliminant $H^4 O^2$ (Woskresensky) :

$$C^{28} H^{24} O^{12} = C^{28} H^{20} O^{10}.$$

L'acide phtalique devient anhydre en cédant $H^4 O^2$ (Laurent) :

$$C^{32} H^{12} O^8 = C^{32} H^8 O^6.$$

Par la distillation sèche, le phtalate d'ammoniaque perd $2 H^4 O^2$ et devient phtalimide (Laurent) :

$$C^{32} H^{12} O^8, Az^2 H^6 = C^{32} H^8 O^4. Az^2 H^2 + 2 H^4 O^2.$$

L'acide nitronaphtalique devient anhydre en cédant $H^4 O^2$:

$$C^{32} H^{10} (Az^2 O^4) O^8 = C^{32} H^6 (Az^2 O^4) O^6 + H^4 O^2.$$

Le menthène est de l'essence de menthe moins $H^4 O^2$:

$$C^{40} H^{40} O^2 = C^{40} H^{36} + H^4 O^2.$$

Le cédrène, l'amilène, le mésitylène, etc., se forment de la même manière.

Sous l'influence de l'hydrate de potasse, l'essence d'amandes amères décompose $H^4 O^2$ pour former de l'acide benzoïque :

$$C^{28} H^{12} O^2 + H^4 O^2 = C^{28} H^{12} O^4 + H^4.$$

Les essences de reine des prés, de cannelle, de cumin, etc., sont dans le même cas.

Le soi-disant hydrate de térébenthine se forme de l'essence de térébenthine (de basilic, de *cardamomum minus*) par la fixation de $3 H^4 O^2$ (Dumas et Péligot) :

$$C^{40} H^{32} + 3 H^4 O^2 = C^{40} H^{44} O^6.$$

Nous verrons, dans la partie expérimentale de ce travail, que le camphre concret de Bornéo se produit d'une manière semblable.

L'acide campholique de Delalande résulte du camphre des laurinées par fixation de $H^4 O^2$:

$$C^{40} H^{32} O^2 + H^4 O^2 = C^{40} H^{36} O^4.$$

Le sucre de canne se transforme en sucre de raisin en fixant $H^4 O^2$:

$$C^{48} H^{44} O^{22} + H^4 O^2 = C^{48} H^{48} O^{24} \text{ (1)}.$$

L'acide benzilique dérive du benzile par fixation de $H^4 O^2$ (Liebig) :

$$C^{56} H^{20} O^4 + H^4 O^2 = C^{56} H^{24} O^6.$$

L'anémonine se transforme en acide anémonique (bibasique) en fixant $H^4 O^2$ (Fehling) :

$$C^{60} H^{24} O^{12} + H^4 O^2 = C^{60} H^{28} O^{14}.$$

(1) Nous admettons ici l'équivalent proposé par MM. Péligot et Soubeiran pour le sucre de canne.

L'amygdaline se transforme en sucre de raisin, essence d'amandes amères et acide prussique avec le concours de $2\ H^4\ O^2$:

$$C^{80}\ H^{54}\ Az^2\ O^{22} + 2\ H^4\ O^2 = C^{28}\ H^{12}\ O^2 + C^{48}\ H^{48}\ O^{24} + C^4\ Az^2\ H^2.$$

L'amygdaline devient acide amygdalique en fixant $H^4\ O^2$ et éliminant $Az^2\ H^6$:

$$C^{80}\ H^{54}\ Az^2\ O^{22} + H^4\ O^2 = C^{80}\ H^{52}\ O^{24} + Az^2\ H^6.$$

L'alcool se transforme en éther hydrochlorique, hydrobromique, en fixant $H^2\ Cl^2$, $H^2\ Br^2$, etc., et éliminant $H^4\ O^2$:

$$C^8\ H^{12}\ O^2 + H^2\ Cl^2 = C^8\ H^{10}\ Cl^2 + H^4\ O^2.$$

Tous les éthers composés se produisent par l'union d'un acide aux éléments de l'alcool avec élimination de $H^4\ O^2$.

$$C^8\ H^{12}\ O^2 + C^8\ H^8\ O^4 = C^8\ H^8\ (C^8\ H^8\ O^2)\ O^2 + H^4\ O^2.$$

Voir plus bas la *troisième proposition.*

Le camphre des laurinées résulte du camphre de Bornéo par l'action de l'acide nitrique, en même temps que $2\ Az^2\ O^4$ et $2\ H^4\ O^2$ se séparent :

$$C^{40}\ H^{36}\ O^2 + 2\ Az^2\ H^2\ O^6\ (1) = C^{40}\ H^{32}\ O^2 + 2\ Az^2\ O^4 + 2\ H^4\ O^2.$$

Le naphtalène fixe, sous l'influence de l'acide nitrique, les éléments de la vapeur nitreuse, en même temps que $H^4\ O^2$, ou un multiple de $H^4\ O^2$ est éliminé (Laurent) :

$$C^{40}\ H^{16} + Az^2\ H^2\ O^6 = C^{40}\ H^{14}\ (Az^2\ O^4) + H^4\ O^2$$
$$C^{40}\ H^{16} + 2\ Az^2\ H^2\ O^6 = C^{40}\ H^{12}\ (Az^2\ O^4)^2 + 2\ H^4\ O^2$$
$$C^{40}\ H^{16} + 3\ Az^2\ H^2\ O^6 = C^{40}\ H^{10}\ (Az^2\ O^4)^3 + 3\ H^4\ O^2$$

Les mêmes principes s'appliquent à tous les corps azotés nés sous l'influence de l'acide nitrique.

A tous ces faits, je pourrais en joindre une foule d'autres ; mais je me bornerai à en présenter quelques uns qui semblent en contradiction avec notre opinion, et à démontrer que ces exceptions ne sont qu'apparentes.

L'éther est généralement considéré comme de l'alcool déshydraté ;

(1) Remarquons bien que c'est là la composition de l'acide nitrique, tel qu'il est connu. $Az^2\ O^5$ n'a jamais été isolé.

on représente son équivalent par $C^8 H^{10} O$. J'ai déjà fait observer, il y a trois ans (1), que l'éther n'a rien de commun avec les éthers composés, et que, tandis que le premier doit être considéré comme une espèce de produit pyrogéné analogue à ceux que fournissent les acides fixes, les éthers composés ne sont autre chose que de l'alcool, renfermant, à la place d'une certaine quantité d'hydrogène, le *résidu* des éléments d'un acide.

A mon sens, l'équivalent de l'éther est $C^{16} H^{20} O^2 = 4$ vol. de vapeur ; il se forme par la décomposition de 2 équivalents d'alcool qui éliminent $H^4 O^2$, de la même manière que le gaz oléfiant résulte de la décomposition de 1 équiv. d'alcool, et que l'huile de vin pesante et l'huile de vin légère sont les produits de la décomposition d'un autre nombre d'équivalents. La formation de l'éther est une pure question de température ; elle est remplacée par celle du gaz oléfiant ou de matières huileuses lorsque l'opérateur ne se place pas dans les conditions convenables.

La formation de l'acide camphorique anhydre semble aussi contraire à mes vues ; car l'acide hydraté est, suivant MM. Malaguti et Laurent,

$$C^{20} H^{16} O^4$$

et l'acide anhydre $C^{20} H^{14} O^3$.

Mais rappelons-nous que l'équivalent du camphre est $C^{40} H^{32} O^2$; les formules précédentes n'expliquent donc pas la formation de l'acide camphorique, et il est infiniment préférable de considérer l'acide camphorique comme un acide bibasique : $C^{40} H^{32} O^8$, formé par l'effet d'une oxidation sous l'influence de l'acide nitrique, et d'exprimer conséquemment l'acide anhydre par $C^{40} H^{28} O^6$. Alors l'acide camphorique hydraté et l'acide anhydre présentent entre eux les mêmes rapports que les acides phtalique, nitro-phtalique, succinique, hydratés et anhydres ; de même l'acide sulfo-camphorique de M. Walter sera $C^{16} H^{28} S^2 O^{10}$.

Il n'y a, en vérité, pas un seul fait bien constaté par l'expérience qui s'oppose à mon opinion ; et ce qui certainement parle le plus en sa faveur, c'est que *l'équivalent de l'eau, tel qu'il faut dorénavant l'admettre, fait disparaître certaines anomalies bizarres qu'on observe entre la théorie des volumes, la théorie atomique et la théorie des équivalents.* En effet, d'après les deux premières, l'eau se compose de deux volumes ou atomes d'hydrogène et de 1 vol. d'oxi-

(1) *Annal. de chim. et de phys.*, XXII, 201.

gène ; la théorie des équivalents, au contraire, dit que l'eau se compose d'équivalents égaux d'hydrogène et d'oxigène, de sorte que 1 vol. ou atome d'oxigène correspond à 1 éq. d'oxigène, tandis que 2 vol. ou atomes d'hydrogène ne correspondent aussi qu'à 1 équiv. d'hydrogène. Selon nous, l'équivalent de l'eau, représenté d'après la notation aujourd'hui reçue, est $H^4 O^2$; mais H^4 représente 2 éq. d'hydrogène, et O^2 un seul équivalent d'oxigène. Ainsi nous dirons que l'eau renferme 2 équivalents, ou atomes, ou volumes d'hydrogène, et 1 équivalent, ou atome, ou volume d'oxigène ; sa formule doit être

$$H^2O$$

H étant 12,5, et O étant 200.

D'après cela, on voit, par exemple, que l'alcool et l'acide acétique ne peuvent pas être du même type (ni chimique, ni mécanique), car le premier corps renferme en somme 9 équivalents ($C^8 = 2$ éq., $H^{12} = 6$ éq., $O^2 = 1$ éq.), tandis que l'acide acétique n'en contient que 8 ($C^8 = 2$ éq., $H^8 = 4$ éq., $O^4 = 2$ éq.).

Quelle est la preuve, me dira-t-on, de ce que l'équivalent de l'oxigène est O^2, celui de l'hydrogène pesant 12,5?

Les principes premiers qui fournissent aux plantes l'oxigène nécessaire à la formation de ces innombrables produits de la végétation, sont l'acide carbonique et l'eau ; je viens de citer les expériences qui démontrent que ces deux corps ont dans leur équivalent un nombre pair d'atomes d'oxigène (d'après la notation généralement reçue) ; or, comme toutes les combinaisons et toutes les décompositions chimiques se font par équivalents, il est évident que l'oxigène renfermé dans tous les produits organiques doit être représenté dans nos formules par des équivalents, c'est-à-dire par un nombre atomique pair. L'expérience est parfaitement d'accord avec cette dernière conclusion ; car, dans toutes les séries bien déterminées, on voit l'oxigène représenté par O^2, O^4, O^6, etc. ; on ne remarque des nombres impairs que dans les formules qui expriment des fractions d'équivalent ou dans celles des corps mal analysés (1).

Tant que les chimistes ne s'accoutumeront pas à exprimer les réactions par des équations où les corps réagissants et les corps pro-

(1) Pourquoi la formule du protoxide d'azote Az^2O n'exprime-t-elle que 2 volumes de vapeur, tandis que celle du deutoxide $Az^2 O^2$ en représente 4 ? — A mon sens, l'équivalent du protoxide est $Az^4 O^2 = 4$ volumes, comme celle du deutoxide et de la vapeur nitreuse $Az^2 O^4$.

duits se trouvent exactement représentés par leurs équivalents, tant qu'ils se serviront de composés hypothétiques ou de soi-disant corps anhydres ($Az^2 O^3$, $Az^2 O^5$, SO^3, $C^8 H^6 O^4$, $C^{28} H^{10} O^4$) pour interpréter les phénomènes, ils ne pourront arriver à la connaissance des lois générales qui régissent les métamorphoses des substances organiques. Les questions concernant le groupement moléculaire des corps sont entièrement inabordables, car l'esprit ne pénétrera jamais dans l'intérieur des infiniment petits. Tous nos procédés d'investigation se réduisent à la détermination de certains rapports numériques entre des éléments hétérogènes; et avant de connaître toutes les lois d'après lesquelles ces rapports s'établissent dans la combinaison ou dans la décomposition des corps, il faut renoncer à ces spéculations théoriques qui sacrifient trop souvent le vrai à de purs jeux d'imagination.

La constitution des sels, telle que tous les chimistes l'ont adoptée, n'est plus guère admissible, du moins en chimie organique; car si l'équivalent de l'eau est $H^4 O^2$, on voit que, par exemple, l'acide acétique libre n'est point de l'*acétate d'eau* $C^8 H^6 O^4$, H^2O, puisque H^2O ne serait que la moitié d'un équivalent d'eau.

Par la même raison, l'équivalent de l'oxide de plomb, par exemple, ne serait pas PbO, mais $Pb^2 O^2$, ou plutôt $Pb^2 O$ (nouvelle notation $O = 2^{\circ}0$); lorsqu'un sel se forme par un acide et un oxide métallique, celui-ci échange son métal contre l'équivalent d'hydrogène de l'acide (1). Voici alors les réactions :

Pour un acide monobasique, l'acide acétique par exemple :

$$2\,C^8 H^6 O^4 + Pb^2 O^2 = 2\,C^8 (H^5 Pb)\, O^4 + H^4 O^2.$$

Pour un acide bibasique, l'acide malique, l'acide sulfurique :

$$C^{16} H^{12} O^{10} + Pb^2 O^2 = C^{16} (H^8 Pb^2)\, O^{10} + H^4 O^2$$
$$S^2 H^4 O^8 + Pb^2 O^2 = S^2 Pb^2 O^8 + H^4 O^2 \text{ (2).}$$

On conçoit que notre raisonnement s'applique à presque tous les autres oxides métalliques.

Disons donc, pour nous résumer, que les *nombres admis aujour-*

(1) Les acides monobasiques n'en échangent qu'un seul équivalent; les acides bibasiques peuvent en échanger deux; les acides tribasiques trois, etc.

(2) L'équivalent de l'acide sulfurique anhydre est $S^2 O^6$; celui de l'acide hydraté $S^2 O^6 + H^4 O^2$ ou plutôt $S^2 H^4 O^8$. En considérant l'équivalent du soufre comme pesant 402, et celui de l'oxigène égal à 200, l'acide anhydre est SO^3 et l'acide hydraté $S H^2 O^4$.

d'hui pour exprimer l'équivalent de l'oxigène (du soufre, du sélénium, du chrome, etc.) et du charbon sont de moitié trop faibles comparativement à ceux qui représentent l'équivalent de l'hydrogène, de quelques métaux, du chlore, du brome, de l'azote, etc.

Une foule de conséquences fort importantes découlent des erreurs que nous venons de signaler; nous n'en indiquerons que celles qui intéressent plus particulièrement la chimie organique.

Je déclare fausses toutes les formules chimiques écrites d'après la notation généralement reçue, lorsque le carbone n'y est pas divisible par 4, C étant 37,5, ou par 2, C étant 75; ou bien lorsque l'oxigène est un nombre impair, puisque, dans ces cas, les formules exprimeraient des fractions d'équivalent.

De même, j'affirme que les formules qui expriment l'équivalent d'un corps exempt d'azote doivent renfermer un nombre pair d'équivalents d'hydrogène (un nombre d'atomes d'hydrogene divisible par 4), par la raison que l'équivalent de l'eau renferme 2 équivalents de cet élément; que c'est précisément l'eau qui forme la matière première fournissant l'hydrogène nécessaire à la formation des principes végétaux non azotés, et que toutes les combinaisons ou décompositions, quelles qu'elles soient, s'effectuent toujours par équivalents.

Si un principe chimique est azoté, l'hydrogène qu'il contient peut s'y trouver en nombre impair d'équivalents, puisque l'ammoniaque elle-même, source de l'azote dans les végétaux, renferme un nombre impair d'équivalents d'hydrogène.

III.

La chimie offre plusieurs exemples où les produits résultant de la décomposition d'une matière organique ont un poids atomique plus élevé que celle-ci; ainsi, par exemple, la naphtaline C^{40} H^{16} s'obtient avec le benzoate de chaux C^{28} (H^{10} Ca) O^4; l'acétone C^{12} H^{12} O^2 se produit par l'acétate de chaux C^8 (H^6 Ca) O^4. Mais nous allons démontrer que cette complication n'est qu'apparente.

Deuxième proposition. — *Lorsqu'une substance organique, placée dans des conditions décomposantes, présente une composition telle que ses éléments ne peuvent satisfaire à la loi de dédoublement, deux, trois ou plusieurs équivalents de cette substance s'unissent pour produire* C^4 O^4, H^4 O^2 *ou* Az^2 H^6, *ou un multiple de ces quantités, tandis que les éléments restants demeurent en combinaison.*

Ce genre de décomposition se présente surtout dans les réactions fort énergiques, par exemple dans la distillation sèche.

Choisissons pour la démonstration la production de l'acide cyanurique par l'urée.

Les recherches d'un grand nombre de chimistes établissent pour l'équivalent de l'urée la formule $C^4 H^8 Az^4 O^2$.

On remarque, sans beaucoup réfléchir, que cette substance, soumise à l'action du feu, ne peut guère, sans l'intervention des éléments de l'eau, donner naissance aux produits simples dans lesquels la distillation sèche tend toujours à résoudre les substances organiques. L'urée, en effet, ne renferme pas assez d'oxigène pour former, avec tout son carbone, de l'acide carbonique ; et en supposant même que son oxigène suffise pour produire de l'oxide de carbone, on voit que les autres éléments ne s'y trouvent pas en proportions convenables à la formation de l'ammoniaque. Il y a donc dans l'urée trop d'azote par rapport à l'hydrogène, trop peu d'oxigène par rapport au carbone et à l'hydrogène ; lors même que la moitié de l'azote produirait du cyanogène, il n'y aurait toujours pas assez d'hydrogène pour former de l'ammoniaque avec l'autre moitié de l'azote et de l'eau avec l'oxigène : aussi voit-on, dans la distillation sèche de l'urée, plusieurs équivalents de ce corps s'associer pour donner naissance d'un côté à de l'ammoniaque, et de l'autre à de l'acide cyanurique. La composition de ce dernier produit indique que 3 équivalents se décomposent :

En déduisant de :

3 équiv. d'urée,	$= 3\ C^4 H^8 Az^4 O^2$	$=$	$C^{12} H^{24} Az^{12} O^6$
1 — d'acide cyanurique,			$C^{12} H^6 Az^6 O^6$

Il reste :

3 équiv. d'ammoniaque,	$= 3\ Az^2 H^6$	$=$	$H^{18} Az^{6}$

L'acide cyanurique est pour ainsi dire le résidu laissé par l'urée, ayant dégagé de l'ammoniaque, car il se produit 1 éq. de ce dernier corps pour chaque équivalent d'urée entré en décomposition.

Une réaction entièrement semblable s'accomplit dans la distillation sèche du sulfo-cyanhydrate d'ammoniaque, dont les éléments sont unis dans les mêmes proportions que dans l'urée (ou dans le cyanate d'ammoniaque) : seulement, en place de l'oxigène, le premier corps renferme du soufre. Mais, puisque la présence de ce dernier élément modifie nécessairement les affinités des autres parties constituantes, il s'ensuit qu'au lieu de dégager, dans les mêmes circonstances, de l'ammoniaque, le sulfo-cyanhydrate d'ammoniaque met en liberté de l'hydrogène sulfuré.

En déduisant de :

3 équiv. de sulfocyanhydr. d'amm.,	$= 3\,C^4\,H^2\,Az^4\,S^2,\ Az^2\,H^6 =$	$C^{12}\,H^{24}\,Az^{12}\,S^6$
1 équiv. de mélame,		$C^{12}\,H^{12}\,Az^{12}$
Il reste $3\,H^4\,S^2 =$		$H^{12}\quad S^6$

Et voyez comme ici notre loi de dédoublement se confirme dans les produits de décomposition du mélame, sous l'influence de l'eau (des acides hydratés) : à mesure que le mélame fixe $H^4\,O^2$, il dégage $Az^2\,H^6$, et se trouve finalement converti en acide cyanurique, c'est-à-dire en un corps qui se produit directement par la distillation sèche du corps oxigéné correspondant au sulfo-cyanhydrate d'ammoniaque.

On peut donc établir une série naturelle entre les corps suivants :

$C^{12}\,H^{12}\,Az^{12}$ Mélamine.
$+\ H^4\,O^2 - Az^2\,H^6$

$C^{12}\,H^{10}\,Az^{10}\,O^2$. Amméline.
$+\ H^4\,O^2 - Az^2\,H^6$

$C^{12}\,H^8\,Az^8\,O^4$. Ammélide (1).
$+\ H^4\,O^2 - Az^2\,H^6$

$C^{12}\,H^6\,Az^6\,O^6$. Acide cyanurique.

Sans la connaissance des deux propositions que nous venons d'établir, il faut un grand effort de mémoire pour retenir cette infinité de formules, et encore n'est-on pas toujours sûr de tomber juste, tandis qu'en appliquant convenablement nos principes, on acquiert à cet égard une grande facilité; l'étude de la chimie organique se simplifie d'une manière surprenante, et souvent avec leur aide on parvient à saisir et à corriger des erreurs.

Voici encore un autre exemple à l'appui de la proposition précédente.

L'acide acétique, libre ou en combinaison, fournit sous l'influence de la chaleur, tantôt du gaz des marais, tantôt de l'acétone. Dans le premier cas, on a :

(1) M. Liebig donne pour ce corps la formule $C^{24}\,H^8\,Az^{18}\,O^6$; mais ses analyses s'accordent fort bien avec la nôtre, qui explique parfaitement les réactions.

$$C^8 H^8 O^4 = C^4 O^4 + C^4 H^8$$

et dans l'autre :

$$2\ C^8 H^8 O^4 = C^4 O^4 + H^4 O^2 + C^{12} H^{12} O^2.$$

Ce dernier cas se présente surtout lorsqu'un acétate sec est soumis à la distillation, par exemple l'acétate de chaux, car alors le métal renfermé dans le sel, retenant de l'oxigène, et le sel ne contenant lui-même dans 1 éq. pas assez d'oxigène pour satisfaire à la loi de dédoublement, il s'ensuit que 2 éq. d'acétate se décomposent; on a alors

$$2\ C^8 \begin{matrix} H^6 \\ Ca \end{matrix} O^4 = C^4 O^4.\ 2\ CaO + C^{12} H^{12} O^2.$$

2 CaO correspond à $H^4 O^2$. On sait du reste par les expériences de M. Kane que $C^{12} H^{12} O^2$ exprime l'équivalent de l'acétone, correspondant à 4 volumes de vapeur. MM. Dumas et Stas ont observé que l'acétone régénère de l'acide acétique sous l'influence de l'acide chromique, il est évident que si l'acétone était $C^6 H^6 O$, c'est-à-dire moins carboné que l'acide acétique $C^8 H^8 O^4$, on ne concevrait pas qu'une combustion le transformât en un corps *moins brûlé* que cet acide. Cette réaction est, à mon avis, une des meilleures preuves en faveur de l'équivalent $C^{12} H^{12} O^2$. La même chose doit se dire quant à la benzone qui n'est pas $C^{26} H^{10} O$, mais $C^{52} H^{20} O^2$; car les agents oxidants la transforment en acide benzoïque, suivant les observations de M. Cahours, et en benzène suivant M. Péligot.

Ce dernier chimiste a également constaté la formation de la naphtaline par le benzoate de chaux; or, celui-ci renfermant C^{28} et l'équivalent de la naphtaline C^{40}, il est clair que plusieurs équivalents de benzoate de chaux concourent à la formation de la naphtaline. On sait, du reste, par les expériences de M. Marignac (1) que l'acide naphtalique donne de nouveau du benzène sous l'influence de la chaux.

Dans la formation de l'éther ordinaire, 2 éq. d'alcool entrent en décomposition :

$$2\ C^8 H^{12} O^2 - H^4 O^2 = C^{16} H^{20} O^2 = 4 \text{ vol. d'éther.}$$

Rappelons-nous toujours, pour bien saisir le sens de la proposition précédente, que la chimie ne possède pas un seul procédé de *carburation:* nous pouvons enlever du carbone aux substances organi-

(1) *Biblioth. univers. de Genève*, XXXVI, 270.

niques, mais nous ne parvenons pas à en fixer sur elles, dans la véritable acception du mot.

IV.

Outre le cas de *complication apparente* que nous venons d'analyser, il s'en présente quelquefois un autre entièrement semblable, lorsque deux substances carbonées se décomposent réciproquement et qu'un certain nombre de leurs éléments demeure en combinaison. La formation des éthers composés à acides organiques rentre dans ce nouveau cas.

Troisième proposition. — *Lorsqu'une substance organique en décompose une autre également organique, de manière qu'une partie de leurs éléments reste en combinaison, il y a élimination de* H^4O^2, C^4O^4, Az^2H^6, *ou d'un multiple de ces quantités, en même temps que les résidus demeurent en combinaison.*

J'ai déjà énoncé cette proposition, il y a trois ans, d'une manière moins précise, il est vrai (1) ; j'ai démontré à cette époque que ce que les chimistes appellent *éthers composés* ne sont autre chose que de l'alcool auquel une partie de l'hydrogène a été enlevé par l'oxigène de l'acide, à l'etat d'eau, et remplacé par les *éléments restants* de l'acide.

En effet :

1 éq. d'alcool. 1 éq. d'ac. acétique.

$(C^8H^{12}O^2 + C^8H^8O^4) - H^4O^2 =$ éther acétique.

Ou, dans le cas de l'action d'un corps chloré :

1 éq. d'alcool. 1 éq. de gaz phosgène.

$(C^8H^{12}O^2 + C^4O^2Cl^4) - H^2Cl^2 =$ éther chloroxicarbonique

Remarquons bien qu'il ne s'élimine point H^2O, mais $H^4O^2 =$ 1 équivalent d'eau, de la même manière que H^2Cl^2 représente 1 équivalent d'acide hydrochlorique.

Je suis étonné de voir M. Berzélius adopter ma théorie des *corps copulés* un an après l'avoir persiflée (2), tandis qu'il ne fait au-

(1) *Annal. de chim. et de phys.*, LXVII, 191 et suiv.

(2) « On aperçoit ici déjà cet avenir si riche en faits réalisables, si plein de découvertes accessibles que la loi des substitutions dévoile aux yeux du chimiste. » *Rapport du* 31 *mars* 1840, traduction de M. Plantamour, p. 158. — En parlant des sels de M. Reiset et de M. Gros, M. Berzélius dit un an plus tard : « Je me servirai du mot *copulé* proposé par M. Gerhardt, etc. » *Rapport de* 1841, p. 59.

cune mention des expériences que je cite, à la même occasion, pour prouver l'inexactitude de la théorie des éthers. Quelle sera son opinion à cet égard, aujourd'hui qu'il est prouvé que l'équivalent de l'eau, ainsi que d'un grand nombre d'éléments, n'est pas celui qu'admettent les chimistes, et que la constitution des sels n'est plus admissible d'après la théorie électro-chimique ?

L'équivalent de l'eau est $H^4 O^2$, avons-nous dit ; où est cet équivalent dans l'acide nitrique $Az^2 O^5$, $H^2 O$?

Ce n'est pas ici l'endroit de discuter cette grave question ; en énonçant les trois propositions qu'on vient de lire, j'ai eu pour but d'abord de signaler les lois d'après lesquelles les substances organiques se dédoublent, puis d'écarter les objections qu'on aurait pu faire à ce principe :

Le chimiste opère par analyse, la nature seule opère par synthèse.

Le raisonnement, d'accord avec l'expérience, m'a conduit à cette occasion à prouver :

1° Que l'équivalent de l'acide carbonique tel que l'admettent les chimistes est faux et doit être doublé de manière à correspondre à 4 volumes de gaz $= C^4 O^4$;

2° Que l'équivalent du carbone est faux et doit être porté à 150 $= C^4$;

3° Que l'équivalent de l'eau est faux, et doit être porté à 225 $= H^4 O^2 = 4$ vol. de vapeur ;

4° Que l'équivalent de l'oxigène est faux, comparativement à celui de l'hydrogène ; le dernier pesant 12,5, celui de l'oxigène pèse 200;

5° Que l'équivalent du soufre, du sélénium, ainsi que de leurs composés, est de moitié trop faible comparativement à celui de l'hydrogène ;

6° Que l'équivalent d'un grand nombre d'oxides métalliques doit être doublé ;

7° *Que la théorie électro-chimique ne s'accorde pas avec les équivalents chimiques, et que la théorie des types de M. Dumas est seule admissible aujourd'hui.*

Ces conclusions sont d'une trop haute importance pour tout notre système scientifique pour que les chimistes ne les soumettent point à un examen sérieux.

Je passe maintenant à la partie expérimentale de ce travail, dans laquelle on trouvera de nouveaux faits à l'appui des vues énoncées dans cette première partie.

Partie expérimentale.

V.

COMPOSITION DE L'ESSENCE DE VALÉRIANE ; SÉRIE VALÉRIANIQUE ; SÉRIE CAMPHORIQUE.

L'essence extraite de la racine de valériane (*Valeriana officinalis et V. Phu.*) a été analysée par M. Ettling (1) et par M. E. Krauss (2) ; le premier chimiste lui assigne la composition de l'essence de térébenthine, l'autre la considère comme l'oxide d'un hydrogène carboné, isomère de cette essence, ayant pour composition :

$$C^{60} H^{48} + O.$$

Il suffit d'examiner le point d'ébullition de l'essence de valériane pour se convaincre qu'elle n'est point un principe unique, car elle commence à bouillir vers 160°, et s'échauffe peu à peu jusqu'à 200 degrés et au-dessus, sans s'altérer sensiblement. Elle partage du reste ce caractère avec la plupart des essences naturelles, qui sont, comme on sait, des mélanges d'au moins deux principes particuliers.

Dans notre Mémoire sur les huiles essentielles (3), nous avons décrit, M. Cahours et moi, un procédé à l'aide duquel nous sommes parvenus à constater dans plusieurs essences, et entre autres dans celle de valériane, la présence d'une huile oxigénée et d'un hydrogène carboné. Cette composition paraît se rattacher à quelque loi de physiologie végétale, car on l'a observée, à peu d'exceptions près, pour le plus grand nombre des huiles essentielles soumises à l'examen chimique.

L'essence de valériane brute renferme, outre ces deux principes, trois autres qui ne sont qu'accessoires, et dont la quantité varie suivant l'âge de l'essence et suivant les circonstances où elle a été placée. Récente et rectifiée, elle est neutre, limpide et d'une odeur qui n'a rien de désagréable ; mais le contact de l'air la résinifie et la rend fétide, en raison de l'acide valérianique qu'il y développe progressivement. Une essence vieille est toujours acide et épaisse ; le plus souvent, on y rencontre également une matière camphrée dont la formation est due, comme je le démontrerai tout-à-l'heure, à l'action

(1) *Annal. der Pharm.*, t. IX, p. 40.

(2) *Chemie der org. Verbind. von Loewig.*; t. II, p. 37.

(3) *Annal. de chim. et de phys.*, 3e série, t. I, p. 60.

de l'humidité sur le principe hydro-carboné. De là viennent aussi des variations fort grandes dans le point d'ébullition de l'essence.

Lorsqu'on fractionne les produits de la distillation de l'essence de valériane, et que l'on soumet les premières portions à l'action de la potasse fondante, dans une cornue tubulée (1), il passe une huile parfaitement incolore dont l'odeur rappelle celle de l'essence de térébenthine : seulement elle est plus suave. Cette huile constitue un hydrogène carboné qui sera décrit plus bas sous le nom de *bornéène*. En même temps il se développe du gaz hydrogène, et la potasse retient l'huile oxigénée, après l'avoir transformée en acide valérianique. Souvent, dans cette opération, les parois de la cornue se recouvrent d'un sublimé incolore et cristallin, ayant une odeur camphrée ; mais ce produit ne s'obtient pas toujours, car il résulte d'une altération purement secondaire de l'hydrogène carboné.

Pour obtenir l'huile oxigénée à l'état de pureté, il faut maintenir pendant quelque temps à 200° les derniers produits de la distillation de l'essence de valériane, puis les refroidir dans de la glace ; elles se prennent alors en masse, si elles sont entièrement exemptes d hydrogène carboné. Deux ou trois rectifications m'ont toujours suffi pour les avoir pures. L'acide valérianique et la matière camphrée sont ordinairement entraînées par les premières portions, de sorte qu'on n'a pas besoin de laver le produit avec du carbonate de soude : seulement il faut avoir soin de distiller rapidement, ou, si l'on veut, dans un courant d'acide carbonique, autrement on a toujours un résidu de résine.

Les expériences analytiques qu'on va lire ont été faites sur des essences achetées à différentes époques, et comme elles s'accordent fort bien, j'ai tout lieu de les croire exactes.

Valérol.

J'appelle ainsi l'huile oxigénée renfermée dans l'essence de valériane.

Ordinairement elle est liquide à la température ordinaire ; mais une fois qu'elle a été refroidie à quelques degrés au-dessous de zéro, elle se conserve à l'état de prismes incolores et limpides jusqu'à 20 degrés au-dessus ; une plus forte chaleur liquéfie les cristaux, et alors ils conservent cet état jusqu'à ce qu'on les refroidisse de nouveau. Il paraît que le valérol éprouve dans ces circonstances un changement de structure moléculaire qui n'affecte pas sa constitution chimique,

(1) *Annal. de chim. et de phys.*, 3e série, p. 64.

car les cristaux, bien avant de se fondre, ternissent et deviennent opaques, sans pour cela changer de composition ni de propriétés.

Le valérol, à l'état pur, est neutre et n'a point l'odeur de la valériane; son odeur est faible et ressemble à celle du foin. Abandonné à l'air, il s'acidifie peu à peu, et prend alors cette odeur désagréable qui caractérise l'acide valérianique; en même temps il s'épaissit en se résinifiant en partie.

Il est plus léger que l'eau, peu soluble dans ce liquide, fort soluble au contraire dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles.

Sa composition et ses propriétés chimiques le placent dans la même série que l'huile de pomme de terre et le valéraldéhyde; en effet, sous l'influence de la potasse, il donne, comme ces deux substances, de l'acide valérianique. Nous verrons que cette transformation se trouve entièrement d'accord avec la loi de dédoublement.

L'acide sulfurique concentré dissout le valérol et le colore en rouge de sang; l'eau ajoutée au mélange n'en sépare pas toute l'huile, mais une partie reste en dissolution et combinée aux éléments de l'acide sulfurique. En saturant le liquide aqueux par du carbonate de plomb, on obtient, outre du sulfate de plomb, un sel de plomb soluble qui, par l'évaporation, prend l'aspect de la gomme. Ce *sulfo-valérolate de plomb* a la saveur à la fois douce et astringente des sels de ce métal, est précipité par l'acide sulfurique et présente tous les caractères d'un sel vinique. Je n'avais malheureusement pas assez de valérol à ma disposition pour chercher à produire un autre sulfo-valérolate cristallisable.

Le valérol absorbe beaucoup de gaz ammoniac, mais il ne paraît pas produire avec lui de combinaison cristallisée.

Traité par un excès de brome, le valérol prend une teinte vert-brunâtre foncé, et s'épaissit au point de devenir poisseux. A froid, l'acide nitrique concentré n'agit presque pas sur le valérol; mais si l'on chauffe légèrement, il se produit une résine jaune et plus légère que l'eau, en même temps que des vapeurs nitreuses se dégagent.

Le valérol est isomérique avec la métacétone de M. Frémy et avec l'oxide de mésityle de M. Kane.

Voici les résultats de l'analyse de ce principe:

I. 0g,600 de valérol liquide ont donné 1,610 acide carbonique et 0,567 eau.

II. 0g,306 de valérol liquide, extrait d'une autre essence, ont donné 0,825 acide carbonique et 0,289 eau.

III. 0g,455 d'une autre portion ont donné 1,223 acide carbonique et 0,421 eau.

IV. 0g,305 de valérol, rectifié deux fois et pris dans les dernières portions de la distillation, ont donné 0,286 eau; l'acide carbonique a été perdu.

V. 0g,334 de valérol cristallisé ont donné 0,900 acide carbonique et 0,301 eau.

VI. 0g,335 de cristaux de valérol ont donné 0,906 acide carbonique et 0,308 eau.

VII. 0g,321 de cristaux de valérol ont donné 0,868 acide carbonique et 0,296 eau.

Ces analyses conduisent à la composition suivante :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Carbone,	73,18	73,52	73,60	»	73,47	73,75	73,73 (1)
Hydrogène,	10,49	10,49	10,30	10,41	10,21	10,21	10,20
Oxigène,	16,33	15,99	16,10	»	16,32	16,04	16,07
	100,00	100,00	100,00		100,00	100,00	100,00

La formule $C^{24} H^{20} O^{2}$ exige :

C^{24}	900,0	73,47
H^{20}	125,0	10,20
O^{2}	200,0	16,33
	1225,0	100,00

La potasse liquide et bouillante n'attaque pas sensiblement le valérol ; mais l'effet est très prompt lorsqu'on soumet ce corps à l'action de la potasse en fusion; chaque goutte de valérol qui y tombe se concrète alors, en même temps qu'un dégagement d'hydrogène se manifeste. Le sel de potasse ainsi produit est un mélange de valérol et de carbonate de potasse; les acides minéraux en dégagent des vapeurs d'acide valérianique aisé à reconnaître à l'odeur.

Je décomposai, par de l'acide sulfurique concentré, une certaine quantité du sel de potasse ainsi obtenu, et je recueillis les vapeurs dans un récipient renfermant une dissolution d'ammoniaque; les parois du vase se recouvrirent d'aiguilles extrêmement solubles dans l'eau. La solution ayant été abandonnée à l'air pendant quelques jours afin que l'excès d'ammoniaque pût se volatiliser, je la précipitai avec du nitrate d'argent. Il se forma un précipité blanc de

(1) Le léger excès de carbone qu'on remarque dans quelques unes de ces analyses provient sans aucun doute d'un mélange d'hydrogène carboné.

valérate d'argent qui noircit rapidement à la lumière; je le redissolvis dans l'eau bouillante, où il se déposa, par le refroidissement, à l'état de fort petites aiguilles blanches que je mis aussitôt à l'abri de la lumière.

$0^{g},232$ de ce sel d'argent séché à 100°, ont laissé par la calcination un résidu de 0,121 argent métallique parfaitement pur; donc en centièmes :

Argent,	52,15

La théorie indique pour le valérate d'argent la composition suivante :

C^{20}	750,0	
H^{18}	112,5	
Ag	1375,0	52,13 (1)
O^{4}	400,0	
	2637,5	

La transformation du valérol en acide valérianique par l'hydrate de potasse s'exprime par l'équation suivante :

$$C^{24} H^{20} O^{2} + 3 H^{4} O^{2} = C^{4} O^{4} + C^{20} H^{20} O^{4} + 3 H^{4}.$$

Ce mode de décomposition est entièrement d'accord avec la loi que nous avons énoncée. L'huile de pommes de terre et le valéraldéhyde la suivent également dans leur transformation en acide valérianique, car :

$$C^{20} H^{24} O^{2} + H^{4} O^{2} = C^{20} H^{20} O^{4} + 2 H^{4}$$
$$C^{20} H^{22} O^{2} + H^{4} O^{2} = C^{20} H^{20} O^{4} + H^{4}.$$

Il est probable que le valérol présente le même rapport avec l'acide valérianique que l'aldéhyde mésitique avec l'acide acétique, car on a en effet :

$C^{12} H^{8} O^{2}$. Aldéhyde mésitique.
$C^{8} H^{8} O^{2}$. Aldéhyde vinique.

(1) C'est l'équivalent de l'argent proposé par M. Marignac (*Comptes-rendus hebdomad.*).

Le résultat est du reste sensiblement le même (51,8) avec l'ancien poids atomique de M. Berzélius.

$C^8\ H^8\ O^4$. Acide acétique.
$C^{24}\ H^{20}\ O^2$. Valérol.
$C^{20}\ H^{20}\ O^2$. Valéraldéhyde.
$C^{20}\ H^{20}\ O^4$, Acide valérianique.

Bornéène.

En annonçant, il y a quelque temps (1), que l'hydrogène carboné de l'essence de valériane s'oxidait directement à l'air, et pouvait être considéré comme le radical du camphre des laurinées, j'avais été induit en erreur par plus eurs phénomènes soumis à une étude encore trop incomplète à cette époque. Ce carbure, en effet, tient ordinairement en dissolution des quantités fort variables d'une matière camphrée qui se dépose sur les parois intérieures des flacons, lorsque les couches supérieures du liquide viennent à se vaporiser. Dans les échantillons rectifiés deux ou trois fois, on peut découvrir la présence de ce camphre, souvent en proportion fo t minime, en en abandonnant une goutte sur un verre de montre; il y reste alors, après qu'elle s'est évaporée, un résidu cristallin dont j'avais d'abord attribué la formation à l'action de l'air. On parvient cependant, par des rectifications souvent répétées, et en ne recueillant que les premiers produits, à purifier complétement de camphre l'hydrogène carboné de l'essence de valériane; la potasse en fusion, comme je l'ai déjà dit, le dépouille entièrement du valérol.

La substance ainsi obtenue est plus légère que l'eau, entièrement incolore, et se volatilise sans résidu; son odeur se rapproche beaucoup de celle de l'essence de térébenthine : seulement elle est plus suave. Son point d'ébullition est constant à 160°, la pression étant de 760^{mm}.

Le bornéène absorbe le gaz hydrochlorique, et produit ainsi une combinaison cristallisée. Traité par un excès de brome, il devient un peu moins fluide, et se colore en jaune, en dégageant des vapeurs d'acide hydrobromique.

La potasse fondante ne l'attaque point; mais lorsqu'on l'abandonne pendant quelque temps sur une lessive de potasse et qu'on distille ensuite le mélange, on obtient une matière camphrée, la même qui se trouve quelquefois toute formée dans l'essence. Il m'est souvent arrivé de convertir ainsi en camphre tout le liquide; d'autres fois la transformation était moins complète. L'emploi de l'alcool dans cette préparation favorise beaucoup la réaction; j'en ajoute assez au mé-

(1) *Annal. de chim. et de phys.*, t. I, 3e série, p. 62.

lange pour dissoudre l'huile essentielle, et j'abandonne pendant quelques jours; en y versant alors beaucoup d'eau, on voit d'abondants flocons de camphre se rendre à la surface du liquide.

La matière camphrée ainsi obtenue présente tous les caractères du camphre solide de Bornéo, récemment étudié par M. Pelouze (1).

L'acide nitrique ordinaire n'agit pas sur le bornéène, mais par l'échauffement la réaction devient violente; l'acide nitrique fumant l'attaque vivement, toutefois la réaction n'est pas aussi instantanée qu'avec l'essence de térébenthine; elle n'a lieu à la température de 0° qu'après une ou deux secondes de contact. Le mélange dégage beaucoup de vapeurs nitreuses et devient jaune; lorsqu'on le sature ensuite par du carbonate de soude, il brunit en dégageant l'odeur du camphre des laurinées; en distillant le mélange on peut recueillir une bonne portion de ce dernier corps. Cependant il est à observer que le bornéène parfaitement pur ne m'a point fourni celui-ci; et comme, d'après les expériences de M. Pelouze, le camphre de Bornéo se convertit en camphre des laurinées sous l'influence de l'acide nitrique, il est évident que l'oxidation n'est pas directe, ainsi que mes premiers essais me l'avaient fait supposer; ce serait du reste le premier exemple de l'oxidation pure et simple d'un hydrogène carboné, et il n'est point à ma connaissance que ce cas se soit déjà présenté. M. Pelouze, il est vrai, dit que le camphre liquide de Bornéo ($C^{40}H^{32}$), abandonné à lui-même dans un vase mal fermé, s'est oxidé avec une grande rapidité en devenant $C^{40}H^{32}O^{4}$; mais il ajoute aussi qu'il avait trop peu d'essence de Bornéo à sa disposition pour donner beaucoup d'extension à l'étude de cette substance. Si je ne m'abuse, M. Pelouze a pris, comme moi, pour un produit de l'oxigénation atmosphérique le camphre solide resté en dissolution dans le camphre liquide, ou formé aux dépens de celui-ci et de l'humidité; car les caractères assignés par le savant Académicien à son hydrogène carboné s'accordent si bien avec ceux de mon produit, que je ne puis point douter de leur identité; j'ai tout lieu de croire que ce produit d'oxidation n'était que du camphre solide de Bornéo, encore un peu humide et déposé sur les parois du flacon par suite de la vaporisation de la partie liquide.

Une portion de bornéène, parfaitement sèche et exempte de camphre, fut abandonnée pendant quinze jours dans de l'oxigène sur le mercure; je n'y découvris, au bout de ce temps, pas la moindre trace de camphre.

(1) *Comptes-rendus hebdom. de l'Acad. des sciences*, 1840, 2e semestre, n° 9, p. 365.

Voici les analyses faites sur divers échantillons de bornéène :

I. 0g,500 ont donné 0,529 eau et 1,580 acide carbonique.

II. 0g,400 de la même substance, rectifiée une seconde fois, ont donné 1,272 acide carbonique et 0,425 eau.

Si l'on s'en rapportait à ces deux analyses, il faudrait admettre de l'oxigène dans la substance, car en effet elles donnent :

	1.	2.
Carbone,	86,18	86,95
Hydrogène,	11,75	11,80
Oxigène,	2,07	1,25
	100,00	100,00

Mais j'ai reconnu plus tard que l'oxigène provenait d'une certaine quantité de bornéol (1) resté en dissolution dans la substance analysée, car elle avait laissé, par l'évaporation spontanée, un léger résidu de ce camphre.

Deux autres échantillons, rectifiés avec beaucoup de soin à plusieurs reprises, m'ont conduit aux rapports suivants :

I. 0g,314 ont donné 1,014 acide carbonique et 0,336 eau.

II. 0,304 ont donné 0,982 acide carbonique et 0,324 eau.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.
Carbone,	88,06	88,09
Hydrogène,	11,88	11,84
	99,94	99,93

La formule C^{40} H^{32} exige :

C^{40}	1500,0	88,23
H^{32}	200,0	11,77
	1700,0	100,00

Cette formule s'accorde parfaitement avec la densité de la vapeur de la substance. Voici les données de cette dernière expérience :

Température de l'air,	15°
Pression atmosphérique,	767 mm.

(1) Ce principe renferme la même proportion d'hydrogène en centièmes.

Température de la vapeur,	215°
Pression à la fermeture du ballon,	767 mm.
Excès de poids du ballon,	0,595 g.
Capacité du ballon,	321 c.c.
Air restant,	30 c.c.

D'où l'on tire (1) :

Poids du litre de vapeur,	5,984 gr.
Densité de la vapeur,	4,60

La formule $C^{40} H^{32}$ donne :

$$\begin{array}{ll} C^{40} & 16,48 \\ H^{32} & 2,198 \\ \hline & 18,678 \\ \hline & 4 \end{array} = 4,66.$$

MM. Martius et Ricker décrivirent, en 1839 (2), une huile de camphre provenant, comme le camphre examiné plus tard par M. Pelouze, du *Dryobalanops Camphora*. En lisant attentivement leur travail, on remarque qu'ils ont eu entre les mains absolument les mêmes substances que ce dernier chimiste, mais sans en discerner la véritable nature. En effet, ils n'ont pas fait l'analyse de la partie solide déposée dans l'huile, parce qu'ils la prenaient pour le camphre ordinaire des laurinées; ils se sont donc bornés à l'analyse de la partie liquide, qu'ils considèrent comme un oxide particulier moins oxigéné que le camphre des laurinées, et ayant pour composition :

$$C^{40} H^{32} O.$$

M. Berzélius (3) partage l'opinion de ces messieurs, car elle s'accorde avec la théorie des radicaux, en ce sens que l'huile de camphre et le camphre solide des laurinées seraient les oxides d'un même

(1) On a employé dans ces calculs, pour le coefficient de dilatation de l'air, le nombre 0,00365, et pour celui du verre 1/35000.

(2) *Pharmac. Centralblatt.*, 1839, p. 86.

(3) *Rapport annuel sur les progrès des sciences*, trad. par M. Plantamour, 1re année, 1841, p. 216.

radical; M. Liebig aussi l'adopte (1), M. Macfarlane (2) étant arrivé aux mêmes résultats que MM. Martius et Ricker.

A mon avis, ces chimistes sont complétement dans l'erreur; les expériences de MM. Martius et Ricker sont inexactes, et M. Pelouze a seul saisi la véritable constitution du camphre de Bornéo (ou de Sumatra).

Remarquons bien que les trois analyses consignées dans le Mémoire des chimistes allemands ne s'accordent point entre elles; car la première a donné 1 p. c. de plus de carbone que la seconde (3). Cette différence est beaucoup trop forte pour être attribuée à une combustion incomplète, car les huiles essentielles brûlent en général fort aisément. L'oxigène que donnent ces combustions provient évidemment d'une certaine quantité de camphre concret tenu en dissolution par l'huile liquide, comme cela m'est arrivé dans mes premières analyses de bornéène. En effet, en déduisant de la première analyse le charbon et l'hydrogène nécessaires pour former, avec la différence (avec l'oxigène), du camphre concret de Bornéo, il reste les éléments de carbone et d'hydrogène exactement dans le rapport du camphre liquide de Bornéo (4).

Ainsi, l'huile ou essence de camphre de MM. Martius et Ricker n'est qu'un mélange de camphre concret et de camphre liquide de Bornéo; toutes les réactions indiquées par ces messieurs s'accordent d'ailleurs avec mon opinion.

(1) *Traité de chimie organique*, ma traduct., t. II, p. 145.

(2) *Ann. der Pharm.*, t. XXVII, p. 71.

(3) La formule $C^{40}H^{32}O$ exigerait carbone 83,3, hydrogène 11,1 (poids atom. du carbone = 75); l'analyse a donné 82,6 — 81,6 — 81,9 carbone, et 11,4 — 11,3 — 11,4 hydrogène.

(4) En prenant pour base la première analyse de MM. Martius et Ricker (celle qui a donné le plus de charbon), on a :

Carbone,	82,6
Hydrogène,	11,4
Oxigène,	6,0

D'après la formule $C^{40}H^{36}O^2$, 200 oxigène se combinent avec 225 hydrogène et 1500 carbone; par conséquent 6,0 oxigène avec 6,7 hydrogène et 45,0 carbone. Si l'on déduit ces derniers nombres des résultats de l'analyse, il reste 4,7 hydrogène et 37,6 carbone, c'est-à-dire 11,3 hydrogène et 88,7 carbone en centièmes, ce qui est sensiblement la composition du camphre liquide de Bornéo $C^{40}H^2$.

Bornéol.

La dénomination de *camphre* a été appliquée à un si grand nombre de substances, souvent fort disparates sous le rapport de leurs propriétés chimiques, que j'ai cru devoir donner un nom particulier au camphre concret de Bornéo. La terminaison *ol* convient fort bien aux huiles essentielles oxigénées, liquides ou solides; je m'en suis déjà servi pour les principes oxigénés de l'essence de cumin et de l'essence de valériane. On sait que la terminaison *ène* est réservée, en France, pour les hydrogènes carbonés et leurs dérivés. Ainsi, j'appellerai *bornéol* le camphre concret provenant du *Dryobalanops Camphora* (camphre de Bornéo, de Sumatra), de la même manière que j'ai nommé *bornéène* l'hydrogène carboné liquide provenant du même arbre, ainsi que de la valériane.

Nous avons vu plus haut comment le bornéène se transforme en bornéol par suite de la fixation des éléments de l'eau, d'après l'équation suivante :

$$C^{40}\ H^{32} + H^{4}\ O^{2} = C^{40}\ H^{36}\ O^{2}.$$

Cette réaction est d'accord avec la loi de dédoublement; elle ne le serait point si le bornéène ne s'assimilait que H^2O. M. Pelouze a observé que le bornéol cède à son tour $H^4\ O^2$ sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre, pour redevenir hydrogène carboné; je rappellerai que nous avons, M. Cahours et moi, trouvé dans l'essence de cumin un hydrogène carboné, obtenu artificiellement par M. Dumas avec l'acide phosphorique anhydre et le camphre des laurinées; le même rapport de composition se présente entre ces deux derniers corps qu'entre le bornéène et le bornéol. En effet, on a :

Cymène (produit naturel renfermé dans l'essence de cumin, et obtenu artificiellement par l'acide phosphorique anhydre et le camphre des laurinées),	$C^{40}\ H^{28}$
Camphre des laurinées,	$C^{40}\ H^{28} + H^{4}\ O^{2}$
Bornéène (camphre liquide de Bornéo, hydrogène carboné de l'essence de valériane, obtenu artific. par l'acide phosphorique anhydre et le camphre concret de Bornéo),	$C^{40}\ H^{32}$
Bornéol (camphre concret de Bornéo et de l'essence de valériane),	$C^{40}\ H^{32} + H^{4}\ O^{2}$.

La fixation directe des éléments de l'eau par le bornéène, en présence de l'humidité, ne prouve pas que le bornéol soit un hydrate, dans le sens qu'on attache à cette dénomination ; car on sait, par les expériences de Delalande, que le camphre des laurinées lui-même peut s'assimiler $H^4 O^2$ pour se transformer en un acide particulier, dans lequel la moitié seulement de l'eau ainsi fixée peut se remplacer par un oxide métallique, ou, pour m'exprimer d'une manière plus exacte, dans lequel la moitié seulement de l'hydrogène assimilé peut être échangée contre un métal. Je dirai même qu'on a tort de considérer comme des hydrochlorates les combinaisons obtenues directement par le gaz hydrochlorique et les hydrogènes carbonés, tels que l'essence de térébenthine, etc., car l'acide hydrochlorique fixé par ces derniers corps est tout aussi dissimulé dans le produit que l'eau dans le bornéol. Mais une chose digne d'attention, c'est que tandis que dans les soi-disant hydrochlorates d'hydrogène carbonés, on voit toujours $H^2 Cl^2 = 4$ vol. ou un multiple se combiner avec l'hydrogène carboné, cette quantité d'acide hydrochlorique est représentée dans les camphres produits sous l'influence de l'eau par $H^4 O^2 = 4$ vol. ou un multiple. Suivant MM. Blanchet et Sell, les cristaux d'essence de térébenthine renferment $C^{40} H^{32} + H^4 O^2$; selon MM. Dumas et Péligot, les cristaux des essences de térébenthine, de basilic et de cardamome contiennent $C^{40} H^{44} O^6 = C^{40} H^{32} + 3 H^4 O^2$. Ces faits sont entièrement d'accord avec les vues énoncées dans la première partie de ce travail.

Le bornéol appartient à cette même classe de corps. Ses cristaux sont petits, parfaitement limpides, d'une odeur tenant à la fois du camphre ordinaire et du poivre, comme le dit fort bien M. Pelouze. Il est moins volatil et fond plus tard que le camphre des laurinées, circonstance qui le distingue parfaitement de ce dernier ; je l'ai toujours analysé à l'état sublimé, après l'avoir exprimé autant que possible entre des doubles de papier joseph, pour le débarrasser de l'hydrogène carboné liquide.

Voici deux analyses faites, l'une sur un produit obtenu accidentellement dans la rectification du bornéène sur la potasse fondante, et l'autre sur un échantillon préparé avec le bornéène et une lessive alcoolique de potasse.

I. $0^g,324$ ont donné 0,924 acide carbonique, et 0,349 eau.
II. $0^g,304$ ont donné 0,865 acide carbonique, et 0,321 eau.

Ces résultats s'expriment en centièmes par :

	I.	II.
Carbone,	77,68	77,59
Hydrogène,	11,99	11,73
Oxigène,	10,33	10,68
	100,00	100,00

La formule C^{40} H^{36} O^{2} exige :

C^{40}	1500,0	77,9
H^{36}	225,0	11,7
O^{2}	200,0	10,4
	1925,0	100,0

La transformation artificielle du bornéène en bornéol, sous l'influence de l'eau, est d'autant plus remarquable, qu'au dire de quelques auteurs (1), le *Dryabalanops Camphora* sécréterait pendant qu'il est jeune du camphre liquide presque pur (*Mihnia Capuhr* des habitants de Sumatra), et ne produirait du camphre concret (*Capuhr Barruhs*) que dans un âge plus avancé ; on est donc naturellement conduit à admettre que ce dernier est le résultat d'une hydratation opérée dans le cours de la végétation, aux dépens d'une certaine quantité d'eau.

Je suis fort disposé à croire que le camphre solide observé par M. Winckler dans l'essence de cubèbes, et analysé par M. Aubergier (1), n'est également autre chose que du bornéol.

Camphre des laurinées.

Nous avons observé, M. Cahours et moi, déjà en 1840, la formation de ce camphre (*Laurus Camphora*) par l'essence de valériane, en la traitant par l'acide nitrique fumant et saturant le produit par du carbonate de soude; je me rappelle avoir présenté à cette époque, à M. Dumas, plusieurs grammes de camphre ainsi obtenu. J'ai reconnu depuis, en continuant l'étude de cette réaction, que ce corps n'est pas le résultat d'une oxidation directe, comme nous l'avions d'abord pensé, mais qu'il se produit toujours avec une essence renfermant du bornéol en dissolution.

(1) *Natürliche und bürgerliche Beschreibung der Insel Sumatra* von *W. Marsden*. Traduit de l'anglais. Leipzig, 1785, p. 161.

(2) *Revue scientifique*, IV, 220.

M. Pelouze a observé qu'en faisant bouillir l'essence concrète de Bornéo avec de l'acide nitrique de force moyenne, on voit se dégager d'abondantes vapeurs rutilantes, tandis qu'un liquide d'un aspect oléagineux nage à la surface de l'acide. L'eau mise en contact avec cette espèce d'huile en précipite des flocons blancs, qui ont l'odeur du camphre ordinaire dans toute sa netteté. En effet, c'est ce même corps avec toutes les propriétés qui le caractérisent.

L'équation suivante, d'après laquelle la réaction s'accomplit, se trouve entièrement d'accord avec la loi de dédoublement :

$$C^{40} H^{36} O^{2} + 2 Az^{2} H^{2} O^{6} = C^{40} H^{32} O^{2} + 2 H^{4} O^{2} + 2 Az^{2} O^{4}.$$

Voici l'analyse du camphre obtenu par l'acide nitrique et le bornéol extrait de l'essence de valériane :

$0^{g},334$ ont donné 0,960 acide carbonique et 0,325 eau.

Cela fait en centièmes :

Carbone,	78,3
Hydrogène,	10,8
Oxigène,	10,9
	100,0

La théorie exige :

C^{40}	1500,0	78,8
H^{32}	200,0	10,6
O^{2}	200,0	10,6
	1900,0	100,0

Le bornéol et le camphre des laurinées ont entre eux, comme on le voit, le même rapport de composition et de formation que l'alcool et l'aldéhyde.

Le tableau suivant représente les principaux genres de la *série camphorique*, tels que je les admettrai dans ma classification.

SÉRIE CAMPHORIQUE.

NOM DES GENRES.	ESPÈCES CONNUES.	RAPPORTS DE FORMATION DES GENRES ENTRE EUX.	MODE DE FORMATION DES GENRES.
1. *Camphol* ou camphre des laurinées $C^{40}\ H^{32}\ O^{2}$	Sexchloro-camphol dér. par subst. *Claus*. $C^{40}\left\{\begin{matrix}H^{20}\ O^{2}\\ Cl^{12}\end{matrix}\right.$	Le g. bornéol perd H^{4}.	Produit naturel du *Laurus Camphora;* obtenu artificiellement par le bornéol et l'acide nitrique.
2. *Cymène*, $C^{40}\ H^{28}$.	Espèce unique.	Le g. camphol perd $H^{4}\ O^{2}$.	Produit naturel du *Cuminum Cyminum;* obtenu artificiellement par le camphre des laurinées et l'acide phosphorique anhydre.
3. *Sulfo-cyménate*, $C^{40}\ H^{28}.\ S^{2}\ O^{6}$.	Acide sulfo-cyménique et sulfo-cyménates métalliques, $C^{40}\left\{\begin{matrix}H^{26}.\ S^{2}\ O^{6}\\ M\end{matrix}\right.$	L'acide sulfurique et le g. cymène s'unissent en séparant $H^{4}\ O^{2}$.	Produit artificiel (*Cahours et G.*); *sulfo-camphate* de *Delalande*.
4. *Bornéène*; $C^{40}\ H^{32}$.	Espèce unique.	Le g. bornéol perd $H^{4}\ O^{2}$.	Prod. nat. du *Dryabalanops Camphora*, *Valeriana officinalis*, V. *Phu;* obtenu artificiell. par le bornéol et l'acide phosphor. anhydre.
5. *Bornéol*, $C^{40}\ H^{36}\ O^{2}$.	Espèce unique.	Le g. bornéène fixe $H^{4}\ O^{2}$.	Prod. nat. du *Dryabalanops Camphora*, *Valeriana officinalis*, V. *Phu;* obtenu artific. par le bornéène sous l'influence de l'eau.
6. *Campholate*, $C^{40}\ H^{36}\ O^{4}$.	Ac. campholiq. et camphol. métall., $C^{40}\left\{\begin{matrix}H^{34}\ O^{4}\\ M\end{matrix}\right.$	Le g. camphol fixe $H^{4}\ O^{2}$.	Obtenu par *Delalande* avec le camphre des laurinées et l'hydrate de potasse.
7. *Camphorate*, $C^{40}\ H^{32}\ O^{8}$. (Considéré comme bibasique.)	Ac. camphoriq. et camphorat. métall., $C^{40}\left\{\begin{matrix}H^{28}\ O^{8}\\ M^{2}\end{matrix}\right.$	Le g. camphol fixe O^{6}.	Oxidation directe du camphre des laurinées par l'acide nitrique.
8. *Acide camphorique dit anhydre*, $C^{40}H^{28}O^{6}$.	Espèce unique.	Le g. camphorate perd $H^{4}O^{2}$	Distillation sèche de l'acide camphorique.

VI.

COMPOSITION DE L'ESSENCE D'ESTRAGON ; IDENTITÉ DE LA SÉRIE DRACONIQUE ET DE LA SÉRIE ANISIQUE.

M. Laurent a publié deux formules pour exprimer la composition de l'essence d'estragon. Il la considéra d'abord (1) comme renfermant :

$$C^{48} H^{32} O^{2} = 4 \text{ vol. de vapeur.}$$

Quelques mois après, ayant analysé les produits de l'action de l'acide nitrique sur cette essence, il établit pour elle une nouvelle formule (2) :

$$C^{64} H^{40} O^{3} = 4 \text{ vol. de vapeur.}$$

sans s'expliquer sur les motifs qui lui faisaient rejeter la première expression.

Il est clair qu'elles ne peuvent pas être exactes toutes deux; mais ce qui doit frapper le plus, c'est que la densité de la vapeur de l'essence s'accorderait à la fois, suivant M. Laurent, avec l'une et l'autre.

En préparant, l'été dernier, les acides de la série draconique, je fus surpris de leur voir la plus grande analogie, quant aux caractères extérieurs, avec ceux que M. Cahours avait déjà obtenus avec l'essence d'anis. Or, M. Laurent représente l'acide draconique (cristallisé, volatil sans décomposition) par la formule :

$$C^{64} H^{30} O^{12},$$

et le considère comme un acide bibasique ; ce serait donc le premier acide renfermant 12 atomes d'oxigène dans sa molécule et volatil sans décomposition, anomalie sans exemple dans l'histoire des acides organiques. Mais prenons la moitié de cette formule, et envisageons l'acide draconique comme monobasique, à l'exemple des autres acides volatils, nous aurons la formule :

$$C^{32} H^{15} O^{6}.$$

Cette expression s'accorde, à 1 atome d'hydrogène près, avec celle que M. Cahours assigne à l'acide anisique (3). Je conclus, d'après

(1) *Comptes-rendus hebd.*, 1840, 1er semestre, n° 13.
(2) Ibid., 1841, XII, n° 18.
(3) *Annal. de chim. et de phys.*, 3e série, II, 289.

cela, à l'identité chimique de l'*acide draconique* et de l'*acide anisique ;* par la même raison, je déclare l'*acide nitro-draconésique* identique à l'*acide nitro-anisique*. M. Cahours m'a fait voir, l'automne dernier, des produits qu'il a obtenus depuis par l'action du chlore et du brome sur l'acide anisique, et je suis persuadé qu'eux sont encore les mêmes corps que ceux qui ont été décrits par M. Laurent sous le nom *d'acide chloro-draconésique* et *bromo-draconésique*. Il est à remarquer que la découverte des acides anisique et nitro-anisique est bien antérieure à celle des produits obtenus avec l'essence d'estragon par M. Laurent.

Je n'aurais pas abordé cette question, si la dernière formule, à laquelle M. Laurent s'est arrêté pour exprimer la composition de l'essence d'estragon, n'était pas contraire aux principes exposés dans la première partie de ce travail. En effet, un nombre impair d'atomes d'oxigène dans la formule exprimant l'équivalent d'un corps est, selon moi, une chose absolument impossible; je conserverai cette opinion tant que l'expérience ne m'aura pas prouvé le contraire.

L'essence d'estragon n'est pas un principe unique, comme le pense M. Laurent; elle constitue, de même que la plupart des essences connues, un mélange d'au moins deux principes dont le moins volatil est oxigéné. Pour extraire ce dernier, je procédai comme pour l'extraction du cuminol et du valérol, c'est-à-dire que je distillai l'essence brute en ne recueillant et rectifiant que les toutes dernières portions, jusqu'à ce que leur ébullition se maintînt au même degré du thermomètre. On obtient ainsi un produit dont la composition est constante.

Voici l'analyse d'un échantillon ainsi préparé avec le plus grand soin :

0,328 de matière ont donné 0,972 acide carbonique et 0,250 eau.

Ces résultats s'expriment en centièmes par :

Carbone,	80,81
Hydrogène,	8,46
Oxigène,	10,73
	100,00

Or, c'est exactement la composition de l'essence d'anis concrète, telle qu'elle a été établie par M. Cahours.

Le calcul exige :

C^{40}	1500,0	81,08
H^{24}	150,0	8,10
O^{2}	200,0	10,82
	1850,0	100,00

L'odeur de l'essence d'estragon a beaucoup de ressemblance avec celle de l'essence d'anis ; je ne saurais dire toutefois si elles renferment le même principe oxigéné, n'ayant pas eu assez de matière pour continuer ces recherches ; dans tous les cas, il y a, sinon identité, du moins isomérie pour le principe oxigéné, et réaction semblable sous l'influence de l'acide nitrique.

Du reste, la formule de M. Laurent s'accorderait aussi avec notre analyse, car elle exige :

C^{64}	2400,0	81,35
H^{40}	250,0	8,47
O^{3}	300,0	10,18
	2950,0	100,00

M. Laurent a trouvé pour la densité de la vapeur de l'essence le nombre 6,157 ; mais sa formule exige 8,12, la nôtre 5,09 ; je soupçonne que la matière s'était altérée pendant l'opération, comme le font presque toutes les essences, et lui avait par conséquent donné un résultat trop élevé.

VII.

PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DES ALCALIS ORGANIQUES, QUININE, CINCHONINE, STRYCHNINE, PIPÉRIN, CODÉINE.

Il est peu de substances dont l'histoire chimique soit aussi incomplète que celle des bases organiques, ces corps n'ayant été bien étudiés que dans leurs combinaisons salines, et il existe même à cet égard des incertitudes pour la majeure partie d'entre eux. Ces incertitudes se sont encore accrues depuis la vérification de l'atome du carbone, car les alcaloïdes végétaux ont un poids atomique fort élevé et renferment tous, dans leur molécule, un très grand nombre d'atomes de carbone. Je crois d'ailleurs que, pour bien établir la composition d'un corps, il ne suffit pas d'en examiner les combinaisons salines, lorsque sa nature chimique le comporte ; mais le meilleur contrôle consiste à en étudier les produits de décomposition. Des

recherches entreprises dans cette direction sont, ce me semble, plus profitables pour la science, puisqu'elles ont aussi pour résultat de compléter des séries en rattachant des substances isolées dans l'échelle des corps, à d'autres substances connues.

Ces réflexions me conduisirent à tenter quelques essais sur les produits de décomposition des bases végétales, non pas dans le but de modifier leurs formules, qui me paraissaient bien établies par les dernières expériences de M. Regnault, mais plutôt pour les *dédoubler* ou pour détruire cet état d'isolement où tous les chimistes les avaient laissées. De tous les agents, la potasse caustique me paraissait la plus propre à ce genre d'expérience, sa manière d'agir étant nette et bien caractérisée ; elle a en outre cet avantage, qu'elle n'introduit aucun élément étranger dans les nouveaux produits, de sorte qu'on a toujours plus de chance de se rencontrer avec des produits formés eux-mêmes dans la végétation ou dans l'économie animale, qu'en employant des agents tels que le chlore, le brome ou l'acide nitrique. Nous avons vu plus haut (V.) comment l'huile essentielle de la racine de valériane se convertit, sous l'influence de la potasse, en acide valérianique, formé lui-même dans cette racine par l'action de l'atmosphère.

Je n'ai pu donner à ces recherches toute l'extension que j'aurais désiré, ne possédant pour cela pas assez de matière. Elles se bornent donc à la quinine, à la cinchonine et à la strychnine. Néanmoins, mes résultats me paraissent avancer de quelques pas l'histoire des bases végétales et indiquer la route à suivre dans les expériences sur d'autres corps de la même espèce.

Quinine.

Lorsqu'on chauffe cet alcaloïde dans une cornue avec une lessive de potasse assez concentrée pour se concréter par le refroidissement, il passe un liquide laiteux tenant en suspension une huile jaunâtre. Celle-ci présente une forte réaction alcaline et possède l'odeur de la fève Saint-Ignace ; elle se dissout avec facilité et sans résidu dans tous les acides. On en obtient encore davantage en laissant entrer la potasse en fusion ; mais alors, à mesure que la masse perd son eau, le produit se colore, car lui-même il ne distille pas seul sans s'altérer. Il se dégage dans cette réaction du gaz hydrogène. Le résidu noircit si l'on ne remplace pas l'eau à mesure qu'elle s'évapore, et alors on observe aussi la formation d'un peu d'ammoniaque ; ce dernier produit toutefois n'est qu'accidentel, car on peut l'éviter en modérant la chaleur et en maintenant la masse à l'état humide.

Je donne à l'huile ainsi obtenue le nom de *quinoléine;* elle s'obtient pareillement avec la cinchonine et la strychnine. La cinchonine est même plus avantageuse que la quinine pour la préparer.

Avant de passer à la description de ce produit de décomposition, j'indiquerai les expériences auxquelles je me suis livré pour connaître la véritable composition de la quinine.

La quinine libre s'obtenant fort mal à l'état cristallisé et pur, j'ai soumis à une analyse complète sa combinaison avec le bichlorure de platine.

Chloroplatinate de quinine.

M. Liebig (1) a déterminé le platine contenu dans cette combinaison. Il obtint dans trois déterminations pour 100 parties de sel :

Platine,	26,47	26,58	26,6

M. Duflos avait trouvé (1) :

Platine,	25,8.

M. Liebig considère ces nombres comme se rapportant au sel sec; mais cela n'est pas exact, car il renferme de l'eau de cristallisation.

Lorsqu'on ajoute du bichlorure de platine à une dissolution de quinine dans un léger excès d'acide hydrochlorique, il se produit d'abord un précipité blanc jaunâtre et floconneux, qui, par l'agitation, devient orangé, grenu, gagne le fond du vase et s'attache à ses parois. Ce précipité cristallin ne dégage pas d'eau à 100°, mais il en perd 2,37 p. c. lorsqu'on le porte à 140°.

Cette circonstance, comme nous le verrons tout-à-l'heure, se présente aussi pour le chloroplatinate de strychnine ainsi que pour l'hydrochlorate de cette base.

Pour avoir un sel bien pur, je dissolvis la quinine dans l'éther (qui ne dissout pas la cinchonine), et, après l'avoir sursaturée par de l'acide hydrochlorique, je précipitai par le bichlorure de platine. Le précipité fut lavé par un mélange d'alcool et d'éther.

Voici les résultats de l'analyse de ce sel.

I. 0g,443 de chloroplatinate de quinine séché à 100°, ont donné 0,509 acide carbonique et 0,159 eau.

II. 0g,416 du même ont fourni 0,478 acide carbonique et 0,150 eau.

(1) *Annal. der Pharm.*, t. XXVI, p. 48.
(2) Ibid., p. 49.

III. 0g,546 du même ont donné 0,316 chloroplatinate d'ammoniaque (1).

IV. 0g,480 d'une autre préparation ont donné 0,125 platine.

V. 0g,611 ont donné 0,162 platine.

VI. 0g,607 d'une nouvelle préparation ont donné 0,159 platine.

VII. 0g,464 ont donné 0,122 platine.

VIII. 0g,447 ont donné 0,535 chlorure d'argent.

IX. 1g,006 de chloroplatinate séché à 100°, ont été réduits par la dessiccation à 150°, à 0g,982, d'où eau = 0,024.

Ces résultats traduits en centièmes donnent pour la composition du chloroplatinate de quinine cristallisé et séché à 100° :

(1) Ce travail était déjà terminé lorsque je lus dans les *Comptes-rendus de l'Ac.* (t. XV, p. 154) les *Observations de M. Reiset sur le procédé analytique proposé par MM. Varrentrapp et Will pour la détermination de l'azote dans les substances organiques.* J'ai moi-même eu plusieurs fois l'occasion de constater, comme M. Faraday et comme M. Reiset, que des matières exemptes d'azote dégagent de l'ammoniaque lorsqu'on les fait fondre à l'air avec de l'hydrate de potasse. Ainsi la salicine (parfaitement cristallisée et pure) m'a donné une fois, dans ces circonstances, une quantité d'ammoniaque si forte, que je crus qu'il entrait réellement de l'azote comme partie constituante dans la salicine; mais la même matière, refondue avec la potasse, m'en donna moins, et avec un mélange de salicine et de chaux potassée je n'obtins point d'ammoniaque du tout. La même chose m'est arrivée avec l'hellénine cristallisée de la racine d'aunée; j'ai même cherché à en déterminer l'azote à l'aide du procédé des chimistes allemands; mais l'appareil rempli d'acide hydrochlorique ne contenait, après l'opération, aucune trace d'ammoniaque.

S'il est vrai que la potasse fondante m'a souvent fourni un dégagement d'ammoniaque, lorsque la matière employée à l'expérience n'en contenait pas, je dois dire d'un autre côté qu'il n'en a pas été de même par l'emploi du procédé de MM. Will et Varrentrapp. Toutes les déterminations d'azote m'ont réussi à l'aide de ce procédé, et je puis assurer que je n'en ai pas manqué une seule. Voyez en effet les résultats que j'ai obtenus :

Chloroplatinate de quinine. Azote obtenu, 3,40; id. calculé, 3,69.

Strychnine. Azote obtenu, 8,10 et 8,01; id. calculé, 8,04. M. Regnault avait obtenu par la détermination de l'azote à l'état de gaz 8,43 — 8,46 — 8,35 — 8,50.

Chloroplatinate de quinoléine. Azote obtenu, 4,42; id. calculé, 4,1.

Pipérin. Azote obtenu, 4,79 — 4,84; M. Regnault avait obtenu 4,94; MM. Varrentrapp et Will 4,6 — 4,3; le calcul exige 4,9.

Ces résultats s'accordent si bien que je ne vois aucune raison qui puisse, pour le moment, me faire rejeter la méthode de MM. Varrentrapp et Will.

	Carbone.	Hydrog.	Azote.	Chlore.	Platine.	Eau.
I.	31,34	3,98				
II.	31,34	4,00				
III.			3,40			
IV.					26,04	
V.					26,51	
VI.					26,19	
VII.					26,29	
VIII.				29,49		
IX.						2,37

En prenant pour base la formule $C^{80} H^{48} Az^4 O^4 + 2 (H^2 Cl^2, Pt Cl^4) + 2$ aq., on obtient les nombres que voici :

C^{80}	3000,0	31,68
H^{56}	350,0	3,69
Az^4	350,0	3,69
O^6	600,0	6,37
Pt^2	2467,0	26,05
Cl^{12}	2700,0	28,52 (1)
	9467,0	100,00
$H^4 O^2$	225,0	2,37
Sel sec,	9242,0	

Le sel sec renferme conséquemment en centièmes :

C^{80}	3000,0	32,48
H^{52}	325,0	3,51
Az^4	350,0	3,78
O^4	400,0	4,32
Pt^2	2467,0	26,69
Cl^{12}	2700,0	29,22
	9242,0	100,00

On voit que les déterminations de platine de M. Liebig s'accorderaient également bien avec cette formule, mais elle exige 1 p. c. de plus de carbone que je n'ai trouvé dans le sel séché à 100°. D'ailleurs

(1) L'équivalent du chlore étant 450 d'après les nouvelles déterminations de M. Marignac.

je me suis assuré directement qu'il renferme de l'eau de cristallisation, puisque, après avoir été maintenu pendant fort long-temps à cette température, il dégagea de l'eau lorsque je l'eus placé dans un bain d'huile chauffé à 150°.

Je représente, ainsi que M. Regnault (1), l'équivalent de la quinine par :

$$C^{80} H^{48} Az^4 O^4.$$

M. Liebig n'en prend que la moitié $C^{40} H^{24} Az^2 O^2$, et considère en conséquence l'hydrochlorate *obtenu cristallisé dans un léger excès d'acide hydrochlorique* (2) comme un sel bibasique :

$$2\ C^{40} H^{24} Az^2 O^2 + H^2 Cl^2.$$

Cette expression me semble contraire à toutes les analogies, car le composé qu'elle représente se forme en présence d'un excès d'acide; M. Liebig, il est vrai, se fonde sur la composition du chloroplatinate de quinine qu'il exprime par :

$$C^{40} H^{24} Az^2 O^2 + H^2 Cl^2, Pt Cl^4,$$

par la raison que *sa dissolution n'a pas la moindre réaction acide.* Mais cet argument me paraît sans portée, puisque les réactions au papier ne déterminent pas l'état de saturation des sels, dans le sens que l'on attache aujourd'hui à cette expression. Ne sait-on pas, en effet, qu'un grand nombre de sels métalliques, réputés neutres, rougissent le tournesol, et M. Liebig (3) lui-même ne considère-t-il pas l'émétique comme un sel basique, malgré sa réaction acide? Je ne vois donc aucun inconvénient à représenter le chloroplatinate de quinine par :

$$C^{80} H^{48} Az^4 O^4 + 2\ (H^2 Cl^2, Pt Cl^4),$$

et conséquemment l'équivalent de la quinine par :

$$C^{80} H^{48} Az^4 O^4.$$

(1) Les analyses de ce chimiste, faites sur la quinine libre, donnent un peu moins de carbone que n'exige la théorie d'après le nouveau poids atomique 75; mais cela se conçoit, puisque la combustion n'avait pas été complétée à l'aide d'un courant d'oxigène, comme dans mes expériences.

(2) Regnault, *Annal. de chim. et de phys.*, LXVIII, 117.

(3) *Traité de chimie organique*, ma traduction, t. II, p. 90.

Nous verrons d'ailleurs que la formation de la quinoléine par la strychnine ne permet pas d'adopter pour équivalent la moitié de cette formule.

Cinchonine.

La formation de la quinoléine par cet alcali et la potasse en fusion est bien plus nette que par la quinine, de sorte qu'il est plus avantageux d'employer la cinchonine pour préparer ce produit de décomposition. Celui-ci passe alors presque sans coloration en même temps que de l'eau; le résidu se boursoufle et s'altère bien moins que par la quinine; il s'y dégage du reste de l'hydrogène comme dans le cas précédent.

Une nouvelle analyse m'a paru nécessaire pour fixer les relations qui existent entre la quinoléine et la cinchonine.

0,424 de cinchonine fort bien cristallisée ont donné 1,207 acide carbonique et 0,305 eau, ce qui donne en centièmes :

Carbone,	77,63
Hydrogène,	7,99

Le calcul exige :

C^{80}	3000,0	77,91
H^{48}	300,0	7,79
Az^{4}	350,0	9,09
O^{2}	200,0	5,21
	3850,0	100,00

Cette analyse s'accorde parfaitement avec la formule proposée par M. Regnault (1); ce chimiste avait obtenu 9,28 — 9,68 azote.

Strychnine.

Cet alcaloïde se prête moins bien que les précédents à la préparation de la quinoléine; cela tient peut-être à ce qu'il en est moins rapproché par la composition. En le soumettant à l'action de la potasse fondante, on obtient, il est vrai, un liquide chargé de quinoléine; mais la quantité de celle-ci, à proportion égale de substance employée, est moins forte qu'avec la quinine, et surtout

(1) *Annal. de chim. et de phys.*, t. LXVIII, p. 120.

qu'avec la cinchonine; le résidu se charbonne bientôt, et ne donne alors plus rien de net.

La strychnine, comme les autres alcaloïdes, rougit dans les premiers moments de la réaction de la potasse; mais celle-ci l'attaque moins facilement que la quinine, et les vapeurs alcalines n'apparaissent que lorsque la potasse est entrée en fusion.

Si, avant l'apparition des vapeurs, on dissout la masse rouge dans l'eau bouillante, il reste un peu de strychnine insoluble, tandis que les acides précipitent de la solution d'abondants flocons jaunes. Ces flocons paraissent constituer un acide particulier; ils sont insolubles dans l'éther, dans l'eau et dans l'alcool froid; à chaud, ils se dissolvent dans ce dernier solvant et s'y déposent par le refroidissement. La solution alcoolique rougit peu à peu à l'air, et les flocons qu'elle précipite alors sont aussi d'un rouge intense.

Je n'ai pas encore pu me procurer ce produit dans un état convenable à l'analyse; il paraît néanmoins qu'il présente une certaine relation avec la quinoléine, en laquelle il se transforme probablement en cédant les éléments de l'acide carbonique, comme cela a lieu pour l'acide anthranilique et l'aniline; toutefois la quinine et la cinchonine ne m'ont rien donné de pareil. En sursaturant par un acide le sel de potasse rouge obtenu par la strychnine, on remarque une odeur putride semblable à celle de la cuve d'indigo.

Je me suis borné pour le moment à l'examen des rapports atomiques qui existent entre la strychnine et la quinoléine, me réservant de revenir plus tard sur le susdit produit intermédiaire.

Voici une analyse de strychnine parfaitement pure et cristallisée en gros prismes.

I. 0,426 de matière séchée à 100° (la strychnine d'ailleurs ne renferme pas d'eau de cristallisation) ont donné 1,180 acide carbonique et 0,268 eau.

II. 0,325 ont donné 0,199 eau.

III. 0,408 ont donné 0,514 de chloroplatinate ammoniacal.

IV. 0,418 ont donné 0,528 de chloroplatinate ammoniacal.

D'où l'on tire en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone,	75,66			
Hydrogène,	6,83	6,98		
Azote,			8,10	8,01

Suivant la formule $C^{83} H^{48} Az^{4} O^{4}$ on a :

			Form. de M. Regnault (1).
C^{88}	3300,0	75,86	75,44
H^{48}	300,0	6,89	6,58
Az^{4}	350,0	8,04	8,38
O^{4}	400,0	9,21	9,60
	4350,0	100,00	100,00

On verra tout-à-l'heure que cette formule (la même, moins 2 at. d'hydrogène, que celle qu'a proposée M. Liebig), s'accorde avec mes analyses de l'hydrochlorate et du chloroplatinate de strychnine.

On sait que la strychnine pure ne se colore point par l'acide nitrique; mais si l'on y ajoute cet acide en excès, et qu'on abandonne le mélange pendant vingt-quatre heures, il prend une teinte pistache, et l'eau en précipite alors de la solution concentrée une poudre d'un jaune de soufre; cette poudre se dissout dans beaucoup d'eau avec une couleur jaune. La brucine se colore immédiatement en rouge foncé au contact de l'acide nitrique; il se produit alors un corps jaune rouge, semblable, sous le rapport des caractères chimiques, au corps fourni par la strychnine: ainsi, quand on le chauffe dans un petit tube, il se décompose soudain sans détonation, et fait explosion sans bruit. Ces deux corps se dissolvent dans la potasse bouillante et prennent alors une teinte plus foncée; ils renferment évidemment les éléments de la vapeur nitreuse.

Hydrochlorate de strychnine.

Ce sel s'obtient fort aisément en dissolvant la strychnine dans l'acide hydrochlorique étendu, sous forme d'aiguilles prismatiques, renfermant de l'eau de cristallisation qu'ils ne perdent qu'à 130° environ.

I. 0,427 de sel séché à 100° ont donné 1,019 carbone et 0,267 eau.

II. 0,825 du même sel séché à 100° se sont réduits par la dessiccation à 160°, à 0,785. Les cristaux hydratés ternissent en se dessséchant.

On en tire les nombres suivants :

(1) $C^{84}\ H^{44}\ Az^{4}\ O^{4}$.

	I.	II.
Carbone,	65,08	
Hydrogène,	6,94	
Eau,		4,84

La formule $C^{88} H^{48} Az^4 O^4, H^2 Cl^2 + 2$ aq. exige :

			Formule de M. Regnault.
C^{88}	3300,0	65,50	64,78
H^{54}	337,5	6,70	6,42
Az^4	350,0	6,95	7,20
O^6	600,0	11,92	12,35
Cl^2	450,0	8,93	9,25
	5037,5	100,00	100,00
$H^4 O^2$	225,0	4,47	4,62
Hydrochlorate sec,	4812,5		

On a donc pour l'hydrochlorate sec en centièmes :

C^{88}	3300,0	67,18
H^{50}	312,5	6,36
Az^4	350,0	7,12
O^4	400,0	10,18
Cl^2	450,0	9,16
	4812,5	100,00

Chloroplatinate de strychnine.

M. Liebig a déterminé le platine renfermé dans ce sel ; ses analyses lui donnèrent (1) :

Platine,	17,7	18,1	17,7

J'ai jugé convenable d'en faire moi-même une combustion.

I. 0,414 de chloroplatinate séché à 100° ont donné 0,720 acide carbonique et 0,170 eau.

II. 0,417 de sel séché à la même température ont donné 0,724 acide carbonique et 0,165 eau.

III. 0,448 du même ont laissé un résidu de 0,080 platine métallique.

(1) *Annal. der Pharm.*, t. XXVI, p. 57.

Ces nombres donnent en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone,	47,43	47,34	
Hydrogène,	4,56	4,50	
Platine,			17,85

D'après la formule $C^{88}\ H^{84}\ Az^4\ O^4 + H^2\ Cl^6$, $Pt\ Cl^4$, on a :

			Form. de M. Regnault.
C^{88}	3300,0	47,50	46,52
H^{50}	312,5	4,50	4,24
Az^4	350,0	5,04	
O^4	400,0	5,77	
Cl^6	1350,0	19,43	
Pt	1233,5	17,76	
	6946,0	100,00	

Je ne puis admettre la formule $C^{84}\ H^4\ Az^4\ O^4$ proposée pour la strychnine par M. Regnault, car elle exige moins de carbone que je n'en ai trouvé dans toutes mes analyses. Les alcalis organiques sont si difficiles à brûler, que les résultats sont toujours défectueux si l'on néglige l'emploi de l'oxigène gazeux. On peut être presque certain que toutes les formules des alcaloïdes calculées par M. Regnault sur des analyses où il ne s'est pas servi du chlorate de potasse, devront être maintenues, par la raison qu'un poids atomique trop fort y ayant été pris pour base, la perte occasionnée par la combustion incomplète s'est trouvée en quelque sorte compensée. Mais il n'en est pas de même des analyses faites avec le courant d'oxigène; ainsi, par exemple, la formule de la codéine adoptée par M. Regnault doit être rejetée, comme je le prouverai plus bas ; son analyse, au contraire, est exacte.

Quinoléine.

Après avoir fixé la composition des trois substances qui donnent ce nouvel alcaloïde, j'arrive à la description de ses principaux caractères.

Avant de savoir que la cinchonine aussi le fournit, j'avais toujours employé la quinine pour l'obtenir ; mais , comme je l'ai déjà dit, il est infiniment préférable de prendre la cinchonine. On place d'abord

quelques fragments de potasse caustique dans une cornue tubulée et on les fait fondre ; ensuite, après y avoir versé un peu de cinchonine en poudre, on chauffe davantage, de manière que l'alcaloïde brunisse, se boursoufle légèrement par suite d'un dégagement d'hygène, et développe enfin des vapeurs âcres qui se condensent dans le récipient avec de l'eau. A mesure qu'elles arrivent, on voit diminuer le résidu brun qui surnage la potasse ; toutefois, il ne disparaît pas complétement, car le produit de la réaction s'altère un peu par la chaleur. Il est bon de ne pas employer trop de cinchonine à la fois, mais de l'y ajouter successivement.

On obtient ainsi une eau laiteuse au fond de laquelle se trouve une huile incolore ou légèrement jaunâtre ; produite avec la quinine, elle est rarement aussi pure. La strychnine est la moins avantageuse pour son extraction.

Cette huile est la *quinoléine*. C'est le premier produit de décomposition obtenu avec un alcali végétal, et, à ce titre, il présente certainement beaucoup d'intérêt. Il ne se dégage pas d'ammoniaque pendant la réaction ; on peut rectifier l'eau laiteuse si le produit qui s'y trouve est trop coloré, ce qui n'arrive pas par l'emploi de la cinchonine.

La quinoléine possède une odeur caractéristique qui rappelle celle de la fève Saint-Ignace, et qui est si prononcée qu'elle fournit un bon moyen de reconnaître si la quinoléine se développe dans une réaction : ainsi, par exemple, on la remarque dans la distillation sèche de la quinine : seulement alors elle est entre mêlée d'une odeur ammoniacale, et la réaction n'est point nette.

Elle est plus pesante que l'eau ; elle s'y dissout en faible proportion et la rend laiteuse lorsqu'on l'y ajoute en grand excès. Les acides, même l'acide acétique et d'autres acides végétaux, éclaircissent la solution et dissolvent complétement la quinoléine. Celle-ci change alors d'odeur, et prend, en saturant les acides, l'odeur du jus d'herbes. Cependant ses sels, une fois cristallisés et redissous, ne présentent aucune odeur.

La quinoléine est extrêmement âcre et amère ; ses sels possèdent aussi beaucoup d'amertume. A petite dose, elle ne paraît pas avoir des propriétés vénéneuses; du moins, une goutte de cet alcaloïde placée dans la gueule d'un lapin n'a paru nullement l'incommoder.

La dissolution aqueuse de la quinoléine bleuit fortement le tournesol rouge, et présente l'odeur propre à cet alcaloïde. Elle ne précipite pas le nitrate de fer, le sulfate de cuivre ni l'acétate de plomb, probablement parce qu'elle est trop faible pour déplacer les bases de ces sels. D'un autre côté, elle précipite en blanc le nitrate d'ar-

gent, ainsi que les bichlorures de mercure, d'or et de platine. La solution hydrochlorique de la quinoléine produit également des précipités dans la solution de ces chlorures. Nous décrirons tout-à-l'heure l'un deux sous le nom de *chloroplatinate de quinoléine.*

L'acide chromique donne un précipité jaune et cristallin. La teinture d'iode et celle du brome colorent en rouge brun la solution laiteuse de la quinoléine.

Cette substance produit des sels très définis et cristallisables ; séparée de ses combinaisons par un alcali minéral, elle reparaît avec son odeur particulière.

Le *sulfate* forme de beaux cristaux blancs et radiés fort solubles dans l'eau et l'alcool. L'*hydrochlorate* cristallise en fines aiguilles, le *nitrate* aussi. Lorsqu'on ne possède pas beaucoup de quinoléine, il est fort avantageux de la combiner avec le bichlorure de platine, car ce produit est de tous les sels de quinoléine celui qui se prépare et se purifie avec le plus de facilité.

La quinoléine ne peut être rectifiée qu'avec de l'eau, autrement elle s'altère considérablement ; ainsi, lorsqu'on essaie de la distiller seule, les premières gouttes de liquide passent presque incolores, puisqu'elles sont entraînées par les vapeurs d'eau qui se développent les premières. Cette manière d'être est commune à toutes les matières organiques azotées ou oxigénées qui possèdent un équivalent fort élevé. L'analyse de son chloroplatinate démontre en effet que cet équivalent s'exprime par :

$$C^{76}\ H^{40}\ Az^{4}.$$

Cette formule exige en centièmes :

C^{76}	2850,0	82,60
H^{40}	250,0	7,25
Az^{4}	350,0	10,15
	3450,0	100,00

On conçoit dès lors qu'il faut d'assez grandes quantités de matière pour pouvoir le purifier par d'autres moyens : aussi, comme je n'en possédais que quelques grammes, j'ai préféré soumettre à l'analyse sa combinaison avec le bichlorure de platine.

La quinoléine est fort soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles.

Chloroplatinate de quinoléine.

La quinoléine se dissout dans l'acide hydrochlorique en développant l'odeur du jus d'herbes ; le bichlorure de platine détermine dans la solution la formation d'abondants flocons jaunes. Ceux-ci sont presque insolubles dans l'eau froide et dans l'alcool ; mais ils se dissolvent dans l'eau bouillante et s'y déposent par le refroidissement à l'état cristallin. Si la dissolution hydrochlorique ne contient que fort peu de quinoléine, ou si elle est fort peu étendue, il ne se produit pas immédiatement de précipité, mais du jour au lendemain on voit s'y former de fort belles aiguilles aciculaires et jaunes qui se composent du même sel.

Lorsqu'on emploie de la quinoléine brute, telle qu'elle s'obtient avec la quinine, toutes les impuretés restent sur le filtre par la dissolution du précipité jaune dans l'eau bouillante ; une seconde cristallisation suffit pour l'obtenir entièrement pure. La pureté du sel se reconnaît quand, en se déposant par le refroidissement de l'eau bouillante, il se précipite immédiatement au fond à l'état cristallin, et que le liquide surnageant reste limpide.

Voici quelques analyses faites sur des sels provenant de préparations différentes.

I. 0,620 séchés à 100° ont donné 0,750 acide carbonique et 0,175 eau.

II. 0,641 ont donné 0,763 acide carbonique et 0,181 eau.

III. 0,447 ont donné 0,533 acide carbonique et 0,132 eau.

IV. 0,432 ont donné 0,307 chloroplatinate ammoniacal.

V. 0,500 ont donné 0,139 de platine.

VI. 0,502 ont donné 0,141 de platine.

VII. 0,177 ont donné 0,049 de platine.

VIII. 0,388 ont donné 0,107 de platine.

Les analyses I — VI ont été faites sur de la quinoléine obtenue avec de la quinine ; VII se rapporte à la cinchonine, et VIII à la strychnine.

Ces nombres conduisent aux rapports suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Carbone,	32,99	32,46	32,51					
Hydrogène,	3,14	3,14	3,28					
Azote,				4,42				
Platine,					27,80	28,08	27,69	27,58

La formule $C^{76} H^{40} Az^4 + 2 (H^2 Cl^2, Pt Cl^4)$, semblable à celle du chloroplatinate de quinine, exige :

C^{76}	2850,0	32,98
H^{44}	275,0	3,18
Az^4	350,0	4,06
Cl^{12}	2700,0	31,24
Pt^2	2466,0	28,54
	8641,0	100,00

On voit, d'après cela, que la quinoléine n'est point oxigénée ; elle ressemble sous ce rapport à l'aniline et à la nicotine, qui, comme elle, sont liquides et exemptes d'oxigène.

Rien de plus facile maintenant que de se rendre compte de la formation de la quinoléine par la quinine, la cinchonine et la strychnine :

Quinine, $C^{80} H^{48} Az^4 O^4 = C^4 O^4 + C^{76} H^{40} Az^4 + 2 H^4$
Cinchonine, $C^{80} H^{48} Az^4 O^2 + H^4 O^2 = C^4 O^4 + C^{76} H^{40} Az^4 + 3 H^4$
Strychnine, $C^{88} H^{48} Az^4 O^4 + 4 H^4 O^2 = 3 C^4 O^4 + C^{76} H^{40} Az^4 + 6 H^4$

L'acide carbonique reste fixé sur la potasse ; l'hydrogène, mis en liberté dans cette réaction, peut aisément se constater ; cependant je ne pense pas qu'il provienne directement des alcaloïdes décomposés, car il distille de l'eau pendant la réaction, ce qui permet de croire que les alcaloïdes commencent par perdre de l'eau aux dépens de leur propre hydrogène, et qu'ensuite seulement l'oxigène de l'eau contenue dans l'hydrate de potasse se porte sur une partie de leur carbone, tandis que l'hydrogène de cette même eau devient libre. Cela ne changerait pas les équations, mais ce serait plus rationnel.

Quelle que soit la marche de la réaction, il est positif qu'elle s'accorde complétement avec notre loi de dédoublement ; elle lui serait contraire si les équations exigeaient $C^2 O^2$, $C^6 O^6$, H^2, H^6, H^{10}, etc.

Avec une dissolution hydrochlorique de quinoléine, on obtient, à ce qu'il paraît, deux *chloro-hydrargyrates ;* du moins, le précipité blanc que le bichlorure de mercure y détermine est blanc et sans aucun indice de cristallisation, et le liquide aqueux retient un sel qui se dépose par l'évaporation sous forme de paillettes satinées. Les deux combinaisons sont fort amères.

Pipérin.

Je n'ai pas réussi à transformer ce corps en quinoléine. Lorsqu'on le soumet à l'action de la potasse fondante, la masse se colore en dégageant de l'hydrogène ainsi que de l'ammoniaque, et il se produit un sel de potasse, d'où les acides minéraux précipitent des flocons bruns. Ces derniers donnèrent par l'échauffement une petite quantité d'un sublimé composé de longues aiguilles incolores, en laissant en même temps un résidu de charbon fort considérable.

En distillant le mélange de potasse et de quinoléine, le mélange, en entrant en fusion, développe d'abord une légère odeur poivrée; il passe ensuite une eau laiteuse, et, par un plus fort échauffement, il se dégage du gaz hydrogène, de manière que la masse se boursoufle; vers la fin, on observe un dégagement d'ammoniaque. Le résidu dissous dans l'eau donne une solution brune, ainsi qu'une portion insoluble; la solution saturée par de l'acide hydrochlorique fournit des flocons bruns. Quant à l'eau laiteuse, elle ne s'éclaircit pas par un excès d'acide, comme cela a lieu dans la décomposition de la quinine et de la cinchonine, lorsqu'elle est changée en quinoléine.

La composition du pipérin explique d'ailleurs cette différence de réaction.

I. 0g,342 de pipérin en cristaux magnifiques donnèrent 0,897 acide carbonique et 0,205 eau.

II. 0g,300 fournirent 0,181 eau.

III. 0g,403 donnèrent 0,310 de chloroplatinate ammoniacal.

IV. 0g,413 donnèrent 0,321 de chloroplatinate ammoniacal.

Ces nombres traduits en centièmes s'expriment ainsi :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone,	71,52			
Hydrogène,	6,66	6,70		
Azote,			4,79	4,84

D'après la théorie, on a :

C^{68}	2550,0	71,5
H^{38}	237,5	6,6
Az^{2}	175,0	4,9
O^{6}	600,0	17,0
	3562,5	100,0

Mes analyses confirment la formule proposée pour le pipérin par M. Regnault (1), et s'accordent avec les déterminations d'azote faites sur le même corps par MM. Varentrapp et Will (2).

On voit donc pourquoi le pipérin, placé dans les mêmes circonstances que la quinine et la cinchonine, ne peut point donner de quinoléine ; c'est qu'il renferme moins de charbon, d'azote et d'hydrogène que ce dernier alcaloïde, et une action oxidante ne peut naturellement pas lui offrir ces éléments ; en sens inverse, la transformation présenterait plutôt de la probabilité.

Malgré un grand nombre de tentatives, je ne suis pas encore parvenu à des résultats bien nets pour les métamorphoses du pipérin.

Traité par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu, il détermine un abondant dégagement d'acide carbonique, en même temps qu'il distille un liquide aqueux légèrement acide et réduisant à chaud le nitrate d'argent. Le résidu sent un peu l'amande amère. Evaporé à siccité, puis repris par l'alcool et ensuite par l'eau, le résidu a laissé une matière extractive verdâtre, sans indice de cristallisation.

Le brome transforme le pipérin en un produit particulier que je n'ai pas pu obtenir cristallisé.

Codéine.

Si la loi de dédoublement énoncée dans la première partie de ce travail est exacte, l'équivalent d'aucune substance chimique ne peut renfermer un nombre d'équivalents de carbone qui ne soit pas un multiple de 4.

M. Regnault représente la codéine par la formule :

$$C^{70} H^{40} Az^{2} O^{5}.$$

On voit que cette expression, si elle était correcte, mettrait notre loi en défaut.

La codéine étant une substance fort difficile à brûler, M. Regnault s'est servi, pour sa combustion, d'une certaine quantité de chlorate de potasse ; il a donc dû obtenir des résultats exacts ; mais, comme à l'époque de son travail, le poids atomique 76,5 était encore généra-

(1) *Annal. de chim. et de phys.*, t. LXVIII, p. 158. Ma combustion ayant été complétée à l'aide du chlorate de potasse, j'ai obtenu plus de charbon que M. Regnault, savoir, 73,0; en se basant sur l'ancien poids atomique, 76,5 : M. Regnault avait obtenu 72,0 — 72,3.

(2) *Revue scientifique*, t. VII, p. 356. Azote 4,6 — 4,3.

lement adopté, les nombres fournis par l'expérience ont été mal interprétés.

Voici le véritable sens de ces analyses ; j'y joindrai tout-à-l'heure deux autres faites par moi-même sur la codéine cristallisée.

I. 0,295 ont donné 0,793 acide carbonique et 0,191 eau (1).

II. 0,301 ont donné 0,805 acide carbonique et 0,196 eau.

III. 0,418 ont donné 16 c. c. 3/4 de gaz azote à la température de 10° et sous la pression de 0m,765.

On déduit de ces analyses :

	I.	II.	III.
Carbone,	73,30	72,93 (2)	
Hydrogène,	7,19	7,23	
Azote,			4,89

Le calcul exige :

C^{72}	2700,0	72,3
H^{42}	262,5	7,0
Az^{2}	175,0	4,7
O^{6}	600,0	16,0
	3737,5	100,0

On remarque que notre formule exige encore moins de carbone que M. Regnault n'en a trouvé ; mais il est à observer aussi que ses deux analyses présentent entre elles une différence de presqu'un demi p. c. sur le charbon ; cela tenait peut-être à quelque impureté dans la matière. J'ai fait moi-même deux analyses sur un magnifique échantillon de codéine cristallisée (en solution aqueuse) ; la pureté de la matière ne laissait rien à désirer, les cristaux étaient extrêmement gros, parfaitement limpides et incolores.

I. 0,336 ont donné 0,835 acide carbonique et 0,230 eau.

II. 0,309 ont donné 0,769 acide carbonique et 0,204 eau.

D'où l'on tire en centièmes :

Carbone,	67,77	67,87
Hydrogène,	7,59	7,33

D'après le calcul, on a :

(1) *Annal. de chim. et de phys.*, LXVIII, 136.

(2) M. Regnault partant de l'atome 76,5 avait évalué ces mêmes nombres à 74,32 — 73,94, c'est-à-dire à 1 p. c. de trop.

C^{72}	2700,0	68,1
H^{46}	287,5	7,3
Az^{2}	175,0	4,4
O^{8}	800,0	20,2
	3962,5	100,0
Eau,	225,0	
Codéine sèche,	3737,5	

Robiquet avait trouvé que la codéine cristallisée perdait 6,5 p. c. d'eau; d'après la formule précédente 100 codéine séchée se combinent avec 6,0 eau.

Je représente par conséquent la codéine cristallisée par :

$$C^{72}\,H^{42}\,Az^{2}\,O^{6} + 2\ aq.$$

La codéine ne fournit pas de quinoléine.

Les formules adoptées par M. Regnault pour

La narcotine,	$C^{88}\,H^{46}\,Az^{2}\,O^{15}$
Et la morphine,	$C^{70}\,H^{40}\,Az^{2}\,O^{6}$

me paraissent également suspectes, la première en raison du nombre impair d'atomes d'oxigène, et l'autre parce que son carbone n'est point divisible par 4.

VIII.

COMPOSITION DE LA SALICINE; RELATIONS QUI EXISTENT ENTRE LA SÉRIE SALICYLIQUE ET LES SÉRIES PHÉNIQUE ET INDIGOTIQUE.

Dans ces recherches, comme dans les précédentes, j'ai eu principalement pour but de rattacher, par l'étude des produits de décomposition, des corps ou des séries placés isolément dans l'échelle des composés organiques à d'autres séries ou à d'autres corps déjà connus. Sans me préoccuper de questions théoriques sur le groupement moléculaire des substances, je ne m'y suis laissé guider que par les règles énoncées dans la première partie de ce Mémoire.

Les résultats qu'on va lire établissent un lien intime entre les corps dérivés de la salicine et de l'indigo, ainsi qu'entre ces mêmes substances et la série phénique de M. Laurent.

Salicine.

Le poids atomique du carbone ayant été si considérablement modifié depuis les recherches de MM. Dumas et Stass, il m'a paru nécessaire de reprendre l'analyse de la salicine, en complétant la combustion à l'aide de l'oxigène gazeux.

I. 0,222 de salicine parfaitement pure ont donné 0,450 acide carbonique et 0,130 eau.

II. 0,505 provenant d'une autre portion, ont donné 1,023 acide carbonique, et 0,297 eau.

Ces nombres s'expriment en centièmes par :

	I.	II.
Carbone,	55,28	55,24
Hydrogène,	6,50	6,53
Oxigène,	38,22	38,23
	100,00	100,00

Voici les quotients de ces nombres divisés par leurs poids atomiques :

				En centièmes.
Carbone,	1474	=	84 at.	55,3
Hydrogène,	1040	=	56 —	6,2
Oxigène,	382	=	22 —	38,5

Ces analyses s'accordent donc entièrement avec la formule proposée par M. Piria pour la salicine ; j'ai vainement essayé d'en substituer une autre plus simple et qui se rapprochât davantage de la composition de l'hydrure de salicyle. Remarquons toutefois que la composition

$$C^{84}\ H^{56}\ O^{22}$$

correspond à celle d'un hydrate d'hydrure de salicyle

$$3\ C^{28}\ H^{12}\ O^{4} + 10\ aq.$$

Je ne pense pas cependant que telle soit la constitution de la salicine, bien que ce corps fournisse, par la distillation sèche, de l'eau et de l'hydrure de salicyle, dont la présence dans le produit distillé se constate aisément au moyen d'un persel de fer ; car ces deux produits ne s'obtiennent seuls qu'au commencement de la réaction,

en même temps que le résidu brunit de plus en plus ; et si l'on pousse plus loin la réaction, les produits se compliquent et finissent par laisser un abondant résidu de charbon.

Lorsqu'on chauffe de la salicine dans un bain d'huile à 260°, il passe de l'eau, une matière huileuse (hydrure de salicyle) qui se concrète en une masse jaune par la potasse et noircit avec les sels de fer, ainsi que quelques vapeurs acides ayant l'odeur du caramel. Il reste dans la cornue un résidu jaune, insoluble dans l'eau.

L'hydrure de salicyle est évidemment un produit de l'oxidation d'une partie des éléments de la salicine, et, dans la distillation de celle-ci, cette oxidation s'effectue aux dépens de son propre oxigène.

L'action que la potasse en fusion exerce sur la salicine prouve, ainsi que les nombreuses observations de M. Piria, que cette substance se compose pour ainsi dire de deux parties bien distinctes, de sorte que dans toutes les réactions tant soit peu énergiques, elle fournit toujours des produits appartenant à deux séries bien différentes. Rappelons-nous, en effet, que l'acide chromique décompose la salicine, d'une part, en hydrure de salicyle, et d'autre part, en acide formique et en acide carbonique ; l'acide sulfurique produit de la salirétine et du sucre de raisin ; enfin, je démontrerai moi-même que la potasse fondante transforme la salicine en acide salicylique, acide oxalique et acide carbonique. Or, l'acide carbonique, l'acide formique, l'acide oxalique, s'obtiennent directement par l'oxidation du sucre ; de même la salirétine, comme je le ferai voir plus bas, appartient à la même série que l'hydrure de salicyle.

La salicine peut, sous ce rapport, se comparer à l'amygdaline ($C^{80} H^{54} Az^{22} O^{2}$), dont la molécule, tout aussi complexe que la sienne, se dédouble, sous l'influence des agents puissants, en plusieurs produits appartenant à trois séries particulières, savoir en sucre, en hydrure de benzoïle, et en acide prussique (1).

(1) Je ferai remarquer à cette occasion que la décomposition de l'amygdaline s'accorde avec la loi de dédoublement, en ce sens que $2 H^4 O^2$ interviennent dans la réaction, car :

1 éq. d'amygdaline,	$C^{80} H^{54} Az^2 O^{22}$
$+ 2 H^4 O^2 =$	$C^{80} H^{62} Az^2 O^{26}$

représente les éléments de :

1 éq. d'acide prussique,	$C^4 H^2 Az^2$
1 — de sucre de raisin,	$C^{48} H^{48} O^{24}$
1 — d'hyd. de benzoïle,	$C^{28} H^{12} O^2$
	$C^{80} H^{62} Az^2 O^{26}$

L'intervention de H^2O, ou de $H^6 O^3$ serait contraire à notre loi.

Acide salicylique.

Cet acide, obtenu par MM. Piria et Loewig avec l'hydrure de salicyle, et plus tard par Delalande avec la coumarine, paraît se produire souvent dans les réactions organiques.

Je l'ai obtenu directement en traitant la salicine par la potasse fondante, et ce procédé est même infiniment préférable lorsqu'il s'agit de préparer de grandes quantités d'acide salicylique. Pour cela, je fais fondre de la potasse dans une bassine d'argent, et dès que la masse est liquide, j'y introduis la salicine par petites portions et en agitant le mélange. La masse brunit alors, et développe en se boursouflant beaucoup de gaz hydrogène; la réaction se continue quelquefois sans que l'on ait besoin de chauffer davantage; il faut même se garder de pousser le feu de manière à développer des vapeurs empyreumatiques; mais, dans tous les cas, la chaleur doit être maintenue jusqu'à cessation complète du dégagement d'hydrogène. Ensuite, une autre circonstance importante à observer, c'est qu'il faut toujours maintenir la potasse en excès par rapport à la potasse, autrement on n'obtient que peu d'acide salicylique, et, en place, il se forme de l'hydrure de salicyle, ainsi qu'une matière brune et résinoïde qu'on a de la peine à convertir en acide salicylique, une fois qu'elle a été séparée de la potasse au moyen d'un acide minéral. En observant toutes ces précautions, on remarque que la masse, brune au commencement de la réaction, finit par se décolorer presque entièrement, de manière à ne présenter plus qu'une teinte jaunâtre. On la dissout dans l'eau, et on la sursature par de l'acide hydrochlorique, en maintenant le vase dans de l'eau froide; l'acide salicylique se précipite alors à l'état d'un magma cristallin qui devient parfaitement incolore par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante: aussi ne faut-il, à cause de cette solubilité, ne le recueillir que quand le mélange est refroidi.

Lorsque, après que tout l'acide salicylique s'est déposé du mélange, on neutralise le liquide par de l'ammoniaque et qu'on y ajoute un sel calcaire, il se forme un précipité blanc qui m'a présenté tous les caractères de l'oxalate de chaux; cependant sa quantité m'a paru bien faible et nullement en rapport avec la forte quantité d'acide salicylique produite par la même réaction. La potasse, au moment d'être saturée par l'acide hydrochlorique, dégage aussi une certaine quantité d'acide carbonique, mais je ne saurais dire si ce produit est purement accidentel, ou s'il accompagne toujours la ormation de l'acide salicylique.

La potasse en dissolution bien concentrée ne m'a pas donné d'acide salicylique, même par l'ébullition du mélange.

Voici d'ailleurs deux analyses faites sur cet acide, préparé à différentes fois, à l'aide du procécé qu'on vient de lire :

I. 0,235 ont donné 0,528 acide carbonique et 0,528 ; l'ayant fait fondre avant de l'analyser, il avait légèrement bruni.

II. 0,308 parfaitement cristallisé et incolore, obtenu par la sublimation, ont donné 0,688 acide carbonique et 0,124 eau.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.
Carbone,	61,27	60,91
Hydrogène,	4,58	4,47
Oxigène,	34,25	34,62
	100,00	100,00

La formule $C^{28} H^{12} O^{6}$ exige :

C^{28}	1050,0	60,9
H^{12}	75,0	4,3
O^{6}	600,0	34,8
	1725,0	100,0

Ces analyses s'accordent entièrement avec celles de M. Piria sur l'acide obtenu avec l'hydrure de salicyle.

On peut expliquer la formation de l'acide salicylique de deux manières différentes, suivant qu'on y admet comme essentielle la production simultanée de l'acide oxalique et de l'acide carbonique.

Dans la première hypothèse, on aurait :

$$\underbrace{3\,C^{28} H^{12} O^{4}}_{\text{Salicine.}} + 5\,H^{4} O^{2} = 3\,C^{28} H^{12} O^{6} + 3\,H^{4} + 2\,H^{4} O^{2}.$$

Cette interprétation séduit au premier abord, car elle est en harmonie avec la formule rationnelle de la salicine, envisagée comme un hydrate d'hydrure de salicyle ; la salicine éliminerait $2\,H^{4} O^{2}$, et se servirait du restant de l'eau pour oxigéner l'hydrure de salicyle. Je dois dire néanmoins que cette explication, toute simple qu'elle est, ne rend pas compte de ce qu'*avant* le dégagement d'hydrogène on ne découvre pas d'hydrure de salicyle dans le mélangè ; les sels

de fer sont si sensibles pour ce dernier corps qu'elles en indiqueraient les plus légères traces.

Voici une équation moins simple que la précédente, mais où l'acide carbonique et l'acide oxalique sont considérés comme essentiels à la réaction :

$$\underbrace{C^{84}\,H^{56}\,O^{22}}_{\text{Salicine.}} + 9\,H^{4}\,O^{2} = \underbrace{2\,C^{28}\,H^{12}\,O^{6}}_{\text{Ac. salicylique.}} + \underbrace{3\,C^{8}\,H^{4}\,O^{8}}_{\text{Ac. oxalique (1).}} + C^{4}\,O^{4} + 14\,H^{4}.$$

1 équivalent de salicine donnerait par conséquent, sous l'influence de l'eau de la potasse, 2 éq. d'acide salicylique, 3 éq. d'acide oxalique, 1 éq. d'acide carbonique et 56 atomes d'hydrogène libre.

Quelle que soit la véritable réaction, il est certain qu'une partie de l'hydrogène de la salicine elle-même est éliminée : on voit que dans l'une et l'autre hypothèse, les acides produits ne renferment en somme que H^{36}, tandis que le salicine en contient H^{56}.

Il serait du reste intéressant d'examiner les produits de décomposition de l'acide salicylique et de l'hydrure de salicyle lui-même, pour voir si ces corps ne fourniraient pas de sucre ou un de ses dérivés dans des circonstances convenables.

J'ajouterai aussi que le nitrate de fer est un excellent réactif pour distinguer l'acide salicylique d'autres acides organiques semblables. Il se comporte en effet avec ce réactif comme l'hydrure de salicyle : une goutte de nitrate de fer, placée sur un cristal d'acide salicylique, lui communique immédiatement une teinte noire comme de l'encre ; lorsque l'acide salicylique se trouve en dissolution, il faut à peine une trace de sel de fer pour communiquer au liquide une teinte violacée. Peu de réactifs présentent autant de sensibilité que le nitrate de fer pour l'acide salicylique ; je dirai même qu'elle surpasse celle du même réactif pour l'hydrure de salicyle.

Distillation sèche du salicylate d'ammoniaque.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur le salicylate d'ammoniaque neutre, ce sel passe d'abord à l'état acide en perdant de l'amniaque, ensuite il se boursoufle considérablement, et donne un liquide huileux et caustique, ainsi qu'un sublimé de carbonate d'ammoniaque.

Le liquide huileux présente la même composition et les mêmes

(1) Depuis long-temps je considère l'équivalent de l'acide oxalique comme double de celui qu'admettent généralement les chimistes.

caractères que l'hydrate de phényle de M. Laurent (voir plus bas *Phénol.*)

Voici conséquemment l'équation qui exprime cette décomposition :

$$C^{28} H^{12} O^6, Az^2 H^6 = C^4 O^4, Az^2 H^6 + C^{24} H^{12} O^2.$$

J'avais espéré par cette réaction obtenir de l'acide anthranilique ou au moins de l'aniline, en me fondant sur la formation de l'acide oxamique, observée par M. Balard ; car on a, en effet :

Oxalate d'ammoniaque.		Acide oxamique.		Eau.
$C^8 H^4 O^8, Az^2 H^6$	=	$C^8 H^6 Az^2 O^6$	+	$H^4 O^2$

Salicylate d'ammoniaque.		Acide anthranilique.		Eau.
$C^{28} H^{12} O^6, Az^2 H^6$	=	$C^{28} H^{14} Az^2 O^4$	+	$H^4 O^2$

Mais il est à remarquer que l'acide oxamique s'obtient avec le sel ammoniacal *acide* d'un acide polybasique (1), tandis que l'anthranilique ne pourrait dériver que du salicylate d'ammoniaque neutre, dérivant lui-même d'un acide monobasique, et nous avons vu au contraire que la chaleur décompose le salicylate d'ammoniaque neutre en ammoniaque et en sel acide ; je crois même que les acides polybasiques donnent seuls des amides acides. En saturant par de l'acide hydrochlorique le liquide provenant de la distillation du salicylate de potasse, et ajoutant ensuite de la potasse, je sentis une odeur particulière qui pouvait avoir quelque analogie avec celle de l'aniline, mais la plus grande partie de la matière huileuse ne se dissolvit point dans l'acide hydrochlorique, ce qui n'aurait pu être si c'eût été de l'aniline.

Phénol.

Lorsqu'on distille un mélange d'acide salicylique et de verre en poudre ou de chaux, il passe une huile presque incolore qui se concrète si le mélange a été parfaitement sec, et si la température de l'air n'est pas trop élevée. Ce produit présente l'odeur de la créosote et se distingue surtout par son extrême causticité ; il offre en un mot tous les caractères de l'*hydrate de phényle*, extrait par M. Laurent de l'huile du gaz de l'éclairage par la houille. Il s'obtient aussi par une distillation brusque de l'acide salicylique, sur-

(1) Voir la note précédente.

tout lorsque celui-ci est mélangé de quelque impureté ; enfin la plupart des salicylates donnent ce produit sous l'influence de la chaleur.

La baryte caustique agit trop vivement sur l'acide salicylique, pour qu'il y ait de l'avantage à l'employer ; la masse prend feu à une certaine époque, et alors presque tout le phénol s'en va en fumée.

La salicine elle-même le fournit lorsqu'on la distille avec de l'hydrate de potasse : aussi, dans la préparation de l'acide salicylique par le procédé indiqué précédemment, si l'on vient à chauffer le mélange trop fort, il noircit et développe alors l'odeur du produit dont nous parlons. Enfin, la *saliçone* obtenue par M. Stenhouse (1) en distillant la salicine avec la moitié de son poids de chaux vive, est assurément encore le même corps, mélangé d'un peu d'hydrure de salicyle.

Voici l'analyse de deux échantillons provenant de deux préparations différentes.

I. 0,311 de phénol cristallisé ont donné 0,870 acide carbonique, et 0,182 eau.

II. 0,460 ont donné 1,278 acide carbonique, et 0,276 eau (2).

Ces résultats s'expriment en centièmes par :

	I.	II.
Carbone,	76,3	75,77
Hydrogène,	6,5	6,67
Oxigène,	17,2	17,56

La formule C^{24} H^{12} O^{2} exige :

C^{24}	900,0	76,5
H^{12}	75,0	6 4
O^{2}	200,0	17,1
	1175,0	100,0

(1) *Philosophic. Magaz. of science*, vol. 19, July 1841, p. 40. — The oil has a very pungent taste, and an empyreumatic smell, somewhat resembling that of creosote..... It is somewhat remarkable that this is identical with the composition which Dr Ettling found for creosote (carbone 75,59 — 76,12 — 75,45 ; hydrog. 7,72 — 7,41 — 7,77).

(2) Une portion de phénol liquide (humide) a donné à l'analyse, pour 311 matière, 0,845 acide carbonique et 0,194 eau = 74,5 carbone et 6 9 eau. Ces nombres s'accorderaient avec ceux de MM. Ettling et Stenhouse.

On a bien de la peine à dessécher ce corps : aussi, quand il est humide, se présente-il toujours à l'état huileux, et un fragment de chlorure de calcium fondu qu'on y jette alors le solidifie quelquefois instantanément.

M. Laurent a si bien décrit toutes les propriétés de ce corps, que je puis me dispenser de les rapporter. J'ajouterai seulement que l'acide chromique est un bon réactif pour reconnaître son identité ; en effet, cet acide, versé sur lui, le colore immédiatement en noir, comme il le fait, par exemple, avec l'aniline de M. Fritsche. Mis en contact avec l'acide nitrique fumant, il est vivement attaqué et se trouve converti, du jour au lendemain, en acide trinitro-phénique (carbazotique $C^{24}(H^6, 3\,Az^2\,O^4)\,O^2$) parfaitement cristallisé, et donnant avec la potasse un sel peu soluble et détonant.

La formation du phénol par l'acide salicylique est analogue à celle de l'anisol par l'acide anisique, de même qu'à celle du benzène, du cumène, du cinnamène par les acides benzoïque, cuminique et cinnamique ; en effet, on a :

$$C^{28}\,H^{12}\,O^6 = C^4\,O^4 + C^{24}\,H^{12}\,O^2.$$

Il est curieux de voir, comme M. Cahours l'a déjà fait remarquer, que les acides organiques à 6 atomes d'oxigène, au lieu de céder tout l'oxigène et une proportion de carbone correspondante, sous l'influence de la chaux et d'une température élevée, ne perdent, dans ces circonstances, que 4 atomes, tandis que les 2 autres se dégagent en combinaison avec les éléments restants pour produire une huile neutre et oxigénée. Cela est entièrement conforme à notre loi de dédoublement.

On peut donc établir le parallèle suivant :

$C^{24}\,H^{12}, C^4\,O^2$.	Hyd. de benzoïle.	$C^{24}\,H^{12}\,O^2, C^4\,O^2$.	Hyd. de salicyle
$C^{24}\,H^{12}, C^4\,O^4$.	Ac. benzoïque.	$C^{24}\,H^{12}\,O^2, C^4\,O^4$.	Ac. salicylique.
$C^{24}\,H^{12}$.	Benzène.	$C^{24}\,H^{12}\,O^2$.	Phénol.

Je présume que la capacité de saturation des acides organiques (1) est en rapport direct du nombre d'équivalents d'acide carbonique ($C^4\,O^4$) qui peuvent s'en dégager par l'effet d'un dédoublement moléculaire. Voyez, en effet, la capacité de saturation des soi-disant acides pyrogénés résultant de la décomposition des acides fixes, tels que l'acide méconique, l'acide citrique, etc. Ces derniers, comme

(1) A l'exception des acides azotés *nés sous l'influence de l'acide nitrique*, et renfermant les éléments de la vapeur nitreuse.

on le sait, sont tous fort oxigénés, et c'est précisément à cette forte proportion d'oxigène qu'il faut attribuer leur fixité.

Or, l'acide méconique est tribasique ; sa composition se représente par	$C^{28}\ H^{8}\ O^{14}$;
En perdant les éléments de	$C^{4}\ \ O^{4}$
il devient acide coménique, bibasique,	$C^{24}\ H^{8}\ O^{10}$,
Et celui-ci perdant à son tour	$C^{4}\ \ O^{4}$
devient acide pyroméconique, qui est monobasique et volatil,	$C^{20}\ H^{8}\ O^{6}$.
D'un autre côté, l'acide citrique est tribasique ; sa formule s'exprime par	$C^{24}\ H^{16}\ O^{14}$;
Par la perte des éléments de	$H^{4}\ O^{2}$
il en résulte de l'acide aconitique	$C^{24}\ H^{12}\ O^{12}$,
qui a conservé la capacité de saturation de l'acide citrique ; tandis que, par la séparation des éléments	$C^{4}\ \ O^{4}$
on obtient l'acide itaconique qui est bibasique.	$C^{20}\ H^{12}\ O^{8}$

Un acide monobasique (salicylique, benzoïque, etc.) en perdant $C^4\ O^4$, donnera toujours un corps neutre.

Ces rapports me paraissent assez importants pour mériter l'attention des chimistes, car ils pourront servir à fixer avec une certaine précision l'équivalent des acides polybasiques, et à dévoiler le mode de leur groupement moléculaire.

Plusieurs circonstances, et en particulier les observations de mon ami Cahours sur l'acide anisique, m'avaient fait prévoir la formation de ce corps par l'acide salicylique. Remarquons bien que la salicine, l'hydrure de salicyle et l'acide salicylique fournissent, sous l'influence de l'acide nitrique, de l'acide trinitro-phénique (Piria, Marchand, etc.). Comme ce dernier dérive par substitution du type phénol, il n'y avait donc plus qu'à chercher une réaction convenable pour produire ce dernier.

La formation de l'acide trinitro-phénique par l'indigo rattachait déjà ce corps, ainsi que ses dérivés, à la série salicylique. M. Laurent (1), en démontrant par l'expérience l'identité des acides trichloro-phénique (chloro-phénisique) et chlorindoptique (Erdmann),

(1) J'ai moi-même signalé cette identité avant la publication du travail de M. Laurent (*Comptes-rendus hebdomad.*, 1841, t. XIII, n° 14, p. 724).

*

de même que des acides quintichlorophénique (chloro-phénusique) et chlorindoptique chloré (Erdmann), a lié entre elles la série phénique et la série de l'indigo. La production du phénol par l'acide salicylique offre un lien de plus pour ces substances d'origine si diverse. Enfin, nous verrons tout-à-l'heure l'identité de l'acide indigotique et d'un autre acide dérivé de l'acide salicylique.

Acide nitro-salicylique.

Lorsqu'on verse de l'acide nitrique fumant sur de l'acide salicylique cristallisé, la réaction est extrêmement vive, et ce dernier se convertit en une masse jaune-rougeâtre et résinoïde. On la lave d'abord à l'eau froide pour enlever l'excédant d'acide nitrique, et on la dissout ensuite dans l'eau bouillante, qui la dépose, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles déliées et jaunâtres.

Ces aiguilles sont de l'*acide indigotique* pur; en voici l'analyse : 0,408 ont donné 0,678 acide carbonique et 0,104 eau, c'est-à-dire en centièmes :

Carbone,	45,32
Hydrogène,	2,83

La formule proposée par M. Dumas (1) pour l'acide indigotique (ou anilique) exige :

C^{28}	1050,0	45,90
H^{10}	62,5	2,73
Az^2	175,0	
O^{10}	1000,0	
	2287,5	

La coïncidence est satisfaisante. La réaction est celle-ci : $C^{28} H^{12} O^6 + Az^2 H^2 O^6 = C^{28} H^{10} (Az^2 O^4) O^6 + H^4 O^2$. L'acide indigotique préparé par ce procédé est jaunâtre, et présente tous les caractères décrits par M. Buff; il communique aux persels de fer une teinte d'un rouge de sang, et dégage des vapeurs nitreuses quand on le chauffe avec un mélange de peroxide de manganèse et d'acide sulfurique. Sa dissolution jaunit l'épiderme, et ne peut pas être filtrée sans communiquer au filtre une teinte jaune et sans se colorer davantage lui-même.

Cet acide paraît également se produire dans les premiers moments

(1) *Annal. de chim. et de phys*, t. II, 3e série, p. 227.

de la réaction de l'acide nitrique étendu par la salicine; en effet, en portant une ou deux fois en ébullition de la salicine avec de l'acide nitrique étendu de dix fois son volume d'eau, elle jaunit en dégageant des vapeurs rouges, ainsi que l'odeur de l'hydrure de salicyle; les persels de fer communiquent alors à la solution une couleur d'encre. Par le repos, elle dépose de l'hydrure de salicyle, dont la quantité augmente si l'on évapore doucement le mélange sans faire bouillir. Mais lorsqu'on porte le tout de nouveau en ébullition, la liqueur s'éclaircit, et ensuite, au bout de quelque temps, elle dépose par le refroidissement des aiguilles qui *rougissent par les persels de fer*. Enfin, l'action prolongée de l'acide nitrique finit par transformer la salicine en acide trinitro-phénique qui ne se colore plus par les sels de fer, mais dont la dissolution jaune devient plus foncée par la potasse, et donne avec elle un sel peu soluble. On voit donc que la transformation de la salicine en acide trinitro-phénique n'est pas brusque, mais qu'elle est précédée de l'apparition de plusieurs produits qui eux-mêmes se convertissent peu à peu en acide trinitro-phénique.

Le meilleur procédé pour préparer l'acide indigotique, c'est sans contredit la décomposition de l'acide salicylique par l'acide nitrique fumant. On se procure d'abord le premier à l'aide de la salicine et de la potasse fondante, et après l'avoir lavé légèrement, pour enlever le chlorure de potassium, on le dessèche et on le traite directement par l'acide fumant dans un verre à pied qu'on maintient dans de l'eau froide; après chaque affusion d'acide nitrique, on mélange bien la masse avec une baguette, jusqu'à que de nouvelles portions d'acide ne l'attaquent plus. La faible quantité de vapeur nitreuse qui se dégage dans la réaction provient de l'acide nitreux fumant, et ne résulte pas de la décomposition de l'acide nitrique lui-même.

L'acide indigotique se produit probablement aussi par l'action de l'acide nitrique sur l'acide anthranilique; du moins, lorsque je chauffai légèrement ce dernier avec de l'acide nitrique ordinaire, il ne se dégagea pas de vapeurs nitreuses, et le mélange déposa par le repos des cristaux lamellaires fort solubles dans l'eau, que je crus reconnaître pour de l'indigotate d'ammoniaque; ils coloraient en rouge de sang les persels de fer, ne précipitaient pas l'eau de chaux, et dégageaient de l'ammoniaque par une addition de potasse. Voici comment cette réaction pourrait s'exprimer :

$$C^{28} H^{14} Az^2 O^4 + Az^2 H^2 O^6 = C^{28} H^{10} (Az^2 O^4) O^6 + Az^2 H^6.$$

Je n'ai pas eu occasion de répéter avec de l'acide nitrique fumant cette réaction qui semble d'ailleurs assez nette.

Acide bromo-salicylique.

Le brome, de même que l'acide nitrique fumant, attaque l'acide salicylique cristallisé; il se produit aussi une masse résineuse, qui, dissoute dans l'eau bouillante, dépose une poudre blanche et cristalline, fort soluble dans l'alcool, et s'y déposant par l'évaporation en cristaux assez volumineux.

L'analyse de ce produit a donné :

Pour 0,428 matière, 0,615 acide carbonique et 0,090 eau ; ou en centièmes :

Carbone,	39,2
Hydrogène,	2,3

La formule C^{28} $(H^{10}$ $Br^{2})$ O^{6} exige :

C^{28}	1050,0	39,3
H^{10}	62,5	2,2
Br^{2}	978,3	
O^{6}	600,0	
	2690,8	

L'acide bromo-salicylique (1) est à l'acide salicylique ce que le bromure de salicyle est à l'hydrure de salicyle ; les sels d'argent n'en précipitent pas le brome.

L'équation en vertu de laquelle il se forme s'exprime ainsi :

$$C^{28} H^{12} O^{6} + Br^{4} = C^{28} (H^{10} Br^{2}) O^{6} + H^{2} Br^{2}.$$

Il est probable que le chlore se comporte de même.

L'acide bromo-salicylique est bien moins soluble dans l'eau que l'acide salicylique.

Il est intéressant de voir trois types, comme l'hydrure de salicyle, l'acide salicylique et le phénol, résultant directement l'un de l'autre, donner naissance, sous l'influence des mêmes agents, à des corps semblables, dérivés par substitution.

Salirétine.

Je ne parlerai de ce produit que parce que j'ai observé sa trans-

(1) Il ne faut pas le confondre avec le *bromure de salicyle*, appelé par M. Liebig acide bromosalicylique. (*Traité de chimie organ.*, t. I, p. 299.)

formation en phénol par la distillation sèche ; en effet, la salirétine fournit alors cette huile, de l'eau, et un résidu abondant de charbon.

Lorsqu'on la traite par l'acide nitrique bouillant, elle donne d'abord une résine jaune, ainsi que des vapeurs rouges, et finit par se dissoudre entièrement ; la dissolution se colore davantage par la potasse, mais non pas par les persels de fer ; elle paraît contenir de l'acide trinitro-phénique.

Une analyse de salirétine, préparée par l'acide sulfurique, dissoute dans l'alcool, précipitée par l'eau et séchée à 100°, m'a fourni, pour 0,324 matière, 0,910 acide carbonique, et 0,185, ou en centièmes :

Carbone,	76,5
Hydrogène,	6,3
Oxigène,	17,2
	100,0

Ces résultats feraient de la salirétine un isomère du phénol et de la créosote ; M. Piria a obtenu des nombres entièrement différents (moins de charbon et d'hydrogène) ; mais comme la matière est si difficile à purifier, je ne saurais garantir l'exactitude de mon analyse ; il est donc nécessaire d'en faire une étude toute spéciale.

Quoi qu'il en soit, la formation du phénol par la salirétine présente de l'intérêt.

CONCLUSIONS.

Résumons les principaux faits consignés dans la partie expérimentale de ce travail.

I. 1° L'essence de valériane se compose de deux principes particuliers, dont l'un, le *valérol*, est oxigéné et renferme C^{24} H^{20} O^{2} ; l'autre, le *bornéène*, a la même composition et le même équivalent que l'essence de térébenthine.

2° L'air et les agents oxigénants transforment le valérol en acide valérianique.

3° Le bornéène fixe, dans certaines circonstances, les éléments de l'eau, et se convertit en camphre solide de Bornéo C^{40} H^{36} O^{2}, que j'appelle, par abréviation, *bornéol*. Celui-ci donne par l'acide nitrique du camphre des laurinées C^{40} H^{32} O^{2}.

4° L'huile ou essence de camphre, considérée par MM. Martius et Ricker comme un oxide inférieur du radical camphogène, n'est qu'un mélange de camphre solide et de camphre liquide de Bornéo, déjà décrits par M. Pelouze.

II. 5° Les acides de la série draconique décrits par M. Laurent sont identiques à ceux que M. Cahours a obtenus antérieurement avec l'essence d'anis.

6° L'essence d'estragon oxigénée a la même composition que l'essence d'anis concrète.

III. 7° La quinine a pour composition $C^{80} H^{48} Az^4 O^4$, et la cinchonine $C^{80} H^{48} Az^4 O^2$. Le chloroplatinate de quinine renferme de l'eau de cristallisation qui ne se dégage qu'à 140°.

8° Ces deux alcalis donnent sous l'influence de la potasse et de la chaleur un nouvel alcali liquide et exempt d'azote, ayant pour formule $C^{76} H^{40} Az^4$. Cet alcali, auquel je donne le nom de *quinoléine*, produit avec les acides des sels parfaitement définis.

9° La strychnine ne possède pas la composition que lui assigne M. Regnault, mais sa véritable formule est $C^{88} H^{48} Az^4 O^4$. L'hydrochlorate renferme de l'eau de cristallisation. La strychnine fournit aussi de la quinoléine, mais moins bien que la quinine et la cinchonine.

10° Le pipérin a pour composition $C^{68} H^{38} Az^2 O^6$, formule déjà adoptée par M. Regnault. Ce corps ne fournit pas de quinoléine.

11° La codéine cristallisée est représentée par $C^{72} H^{42} Az^2 O^6 + 2$ aq. ; la formule admise pour ce corps par M. Regnault doit être rejetée. La codéine ne fournit pas de quinoléine.

IV. 12° La formule adoptée par M. Piria pour représenter la salicine est exacte. Ce principe peut être considéré comme un hydrate d'hydrure de salycile $2 C^{28} H^{12} O^4 + 10$ aq. $= C^{84} H^{56} O^{22}$.

13° La potasse en fusion transforme la salicine d'abord en hydrure de salicyle, puis en acide salicylique. Cette réaction peut être mise à profit pour préparer ce dernier produit.

14° Le salicylate d'ammoniaque donne, par la distillation sèche, du carbonate d'ammoniaque et de l'hydrate de phényle.

15° L'acide salicylique se décompose, par la distillation avec la chaux, en acide carbonique et en hydrate de phényle. La saliçone de M. Stenhouse est un mélange d'hydrure de salicyle et d'hydrate de phényle.

16° L'acide nitrique fumant transforme l'acide salicylique en acide indigotique ; le brome le convertit en un autre acide où l'hydrogène est remplacé par son équivalent de brome.

17° La salirétine fournit de l'hydrate de phényle par la distillation sèche.

PARIS. — IMPRIMERIE DE BOURGOGNE ET MARTINET, RUE JACOB, 30.

This book is given special protection for the reason indicated below:

Autograph	Giftbook
Association	Illustration
✓Condition	Miniature book
✓Cost	Original binding or covers
Edition	Presentation
Fine binding	Scarcity
Format	Subject

L82—5M—1-52—49125